

博士論文

壁画におけるアズライトの緑色化に関する研究

Green Alteration of Azurite in Wall Paintings

令和3年度（2021年度）

東京藝術大学大学院美術研究科 文化財保存学専攻

保存科学研究領域

大迫 美月

Osako, Mizuki

1319938

目次

第1章 序論	-1-
1.1. アズライトの緑色化.....	-1-
1.1.1. 青色顔料アズライトとその劣化.....	-1-
1.1.2. 壁画におけるアズライトの使用とアズライトの黒色化.....	-2-
1.1.2. アズライトの緑色化：緑色顔料マラカイトとの関係.....	-3-
1.2. 壁画におけるアズライトの緑色化の現状と課題.....	-4-
1.2.1. 壁画におけるアズライトの緑色化事例.....	-4-
1.2.2. アズライトの緑色化の具体例：イタリア、アッシャーノ・サンティッポリート教会主祭壇壁画.....	-7-
1.3. 課題の整理および論文構成.....	-9-
引用文献（第1章）.....	-11-
第2章 緑色化生成物の性質	-13-
2.1. 緒言.....	-13-
2.2. 緑色化生成物.....	-13-
2.2.1. 塩基性塩化銅の多形と類似化合物.....	-13-
2.2.2. 緑色化生成物の判別方法の整理.....	-16-
2.3. 緑色化生成物の判別とその有用性の検討.....	-19-
2.3.1. 実験方法.....	-19-
2.3.2. 評価方法.....	-19-
2.4. 結果と考察.....	-21-
2.4.1. 緑色化生成物の判別可否の検討.....	-21-
2.4.2. アズライトにおける類似化合物の生成.....	-23-
2.4.3. アズライトの緑色化生成物の判別チャート.....	-27-
2.4.4. 緑色化生成物の判別の有用性の検討.....	-28-
2.5. 結言.....	-29-
引用文献（第2章）.....	-29-
第3章 顔料粒子に着目したアズライトの緑色化	-31-
3.1. 緒言.....	-31-
3.2. 実験方法.....	-31-
3.3. 評価方法.....	-33-
3.4. 結果と考察.....	-35-
3.4.1. アズライト粒子の様子と劣化生成物の同定.....	-35-
3.4.2. 緑色化生成物の生成傾向と色変化の関係.....	-38-
3.4.2.1. XRDによる緑色化生成物の生成傾向.....	-38-
3.4.2.2. 緑色化生成物の生成度と色変化の関係.....	-42-
3.4.3. アズライト顔料粒子における緑色化生成物の生成状態.....	-44-

3.4.3.1. 粒子断面の観察と生成物の確認	-44-
3.4.3.2. 顔料からの Cu イオンの溶出の検討	-46-
3.5. 結言	-47-
引用文献 (第 3 章)	-48-
第 4 章 模擬試料におけるアズライトの緑色化	-50-
4.1. 緒言	-50-
4.2. 実験方法	-50-
4.3. 評価方法	-52-
4.4. 結果と考察	-53-
4.4.1. 模擬試料の変化と劣化生成物の同定	-53-
4.4.2. 描画層表面における緑色化過程の考察	-55-
4.5. 結言	-56-
引用文献 (第 4 章)	-57-
第 5 章 緑色化促進要素の検討	-59-
5.1. 緒言	-59-
5.2. 実験方法	-59-
5.2.1. 光の影響の検討	-59-
5.2.2. 湿度の影響の検討	-61-
5.2.2.1. 顔料粒子における潮解実験	-61-
5.2.2.2. 模擬試料における潮解実験	-62-
5.3. 評価方法	-62-
5.4. 結果と考察	-64-
5.4.1. 光の影響の検討	-64-
5.4.2. 湿度の影響の検討	-67-
5.4.2.1. 顔料粒子における潮解実験	-67-
5.4.2.2. 模擬試料における潮解実験	-71-
5.5. 結言	-74-
引用文献 (第 5 章)	-74-
第 6 章 結論	-75-
6.1. 各章の総括	-75-
6.2. 緑色化の防止および緩和案の検討	-77-
6.2.1. 壁画におけるアズライトの緑色化の特徴	-77-
6.2.2. 緑色化の防止および緩和策	-79-
謝辞	-80-
研究業績一覧	-82-

第1章

序論

1. アズライトの緑色化

1.1 青色顔料アズライトとその劣化

アズライトは、主成分が塩基性炭酸銅の藍銅鉱 (Azurite) $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ から得られる天然の青色顔料である。Delamare は、ルネサンス期において、非常に高価であった天然ウルトラマリンの代替として幸運にも存在した青色顔料¹⁾と評し、Gettens らは、「15世紀から17世紀頃にかけてヨーロッパの絵画では最も重要な顔料であったことは疑いなく、当時の絵画にはウルトラマリン以上にしばしば見うけられる²⁾と述べている。当時のヨーロッパ地域においてアズライトは重要な位置にあった顔料の一つであった。

アズライトは性質上、酢酸でも溶解することや、熱や高いアルカリ性によって黒色化^{注1}することが知られているが、「普通の状態であれば、顔料そのものは安定性がある」とされている³⁾。例えば油彩画において、バインダーの油と混ぜてアズライトを用いると、暗く濁った色になることが知られている³⁾が、これはアズライトに油のしみこみが起こることで生じると考えられ、あくまでバインダーによるものとされる^{注2}。また、卵黄や膠を用いるテンペラ画は、アズライトの“さえ”を生かすことのできる手法と考えられ³⁾、顔料自体の変化の報告例はほとんど見られない。自然環境下に模擬試料を置いた曝露実験でさえ、色味の変化は主にバインダーに起因すると考察される事例⁴⁾^{注3}がほとんどである。

しかし、自然環境下に置かれることが多く、構造体そのものが多孔質で周辺環境の影響を受けやすい壁画では、アズライトが別の銅含有化合物に変化してしまう事例が報告されている。本研究で対象とするアズライトの緑色化も壁画特有の劣化現象であり、周辺環境による塩化物が原因で、緑色の塩基性塩化銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ やその類似化合物を生成する。このようなアズライトの劣化現象は、色変化を伴うことから、本来の芸術的価値はもちろん、図像学的な意図を損ない、歴史的・文化的価値の損失にもつながる問題であるため、早急な解決・緩和策が求められる。

注1 酸化銅(II)の黒銅鉱 (Tenorite) $[\text{CuO}]$ を生成する (本章 1.2 に詳述)。

注2 文献〔3〕によると、油のしみこみにより暗色化したアズライトを洗浄すると、その粒子は何ら変化も伴わずそのまま現れることが述べられている。また、アズライトの変色の主な原因として、上から塗布したワニスが変色した見かけの効果であることも述べられている。

注3 文献〔4〕では、2年間の屋外曝露実験をしたテンペラ模擬試料でアズライト-マラカイトの中間鉱物相が検出されたとの報告がある。ただし、この変化は、用いられたオリジナルのアズライトが含む不純物のマラカイトと変わらないほどの小さな量であることが述べられ、この研究でみられた主な色変化はバインダーの劣化と関係していると考えられている。

1.2. 壁画におけるアズライトの使用とアズライトの黒色化

壁画において顔料を塗布する方法は、大きく分けてフレスコ技法とセッコ技法が用いられる。フレスコ技法は“新鮮な”という語源を持ち、その名の通り、下地層^{注4}が乾かないうちに水で溶いた顔料を塗布して、乾燥過程で顔料を定着させる技法である。この時、描画層表面では、下地を構成する消石灰〔Ca(OH)₂〕が周囲の二酸化炭素〔CO₂〕と反応し、描画層の表面で堅牢な炭酸カルシウム〔CaCO₃〕層を形成する（式1）。顔料はこの過程で描画層に固着する。



一方、セッコ技法は、“乾いた”という意味を持ち、下地層が乾いた後にバインダーと顔料からなる絵具を塗布する方法である。下地層に用いられる消石灰はアルカリ性であるため、アルカリ性に弱い顔料で描画する場合や、壁画の仕上げ段階で用いられることが多い。この際、バインダーには油や卵黄が用いられる。基本的に壁画は、化学反応を利用して堅牢な壁画を作るフレスコ技法の方が、セッコ技法に比べ保存性が高い。

なお、銅含有顔料であるアズライトを使用する場合は、セッコ技法で塗布することが技法上の原則とされる^{注5}が、これは、下地作製時に用いる消石灰の高いアルカリ性が原因で黒色化するためである⁶。黒色化生成物は酸化銅（II）の黒銅鉱（Tenorite）〔CuO〕であり、反応過程は異なるものの日本画で用いられる焼群青^{注6}、いわゆるアズライトの熱分解によって得られる黒色の酸化銅と同一の物質である。

このようにアズライトの黒色化の原因は、高いアルカリ性によるものと、熱によるものに分けられるが、前者の場合、消石灰に由来する水酸化物イオン〔OH⁻〕がアズライトに含まれるCuイオンと反応し、準安定相である水酸化銅〔Cu(OH)₂〕を生成、さらに水酸化物イオンと反応して〔Cu(OH)₄²⁻〕を生成し、最終的には、より安定な黒銅鉱〔CuO〕を形成することが知られている⁷⁸。

^{注4} レンガなどの支持体の表面に施され、壁画の下地となる漆喰層のこと。下地層の構成材料は壁画が制作される地域によって異なるが、基本的には骨材となる砂と、消石灰から成る。

^{注5} 1400年頃にチェンニーニによって記された『絵画術の書（Il libro dell'arte）』の第72章「壁にセッコで彩色する法、およびその結合剤について」（文献〔6〕原著翻訳部分 p50）にて、群青をフレスコ技法で塗布できないことを示す記述がある。このことから、当時の画家は経験的にアズライトをフレスコ技法で用いることが禁忌であることを知っていたことが窺える。

^{注6} 日本画では、伝統的に群青（アズライト）や緑青（マラカイト）を焼くことで、あえて暗色化させ、色調に深みをもたせる技法がある。文献〔8〕によると、顔料の粒径によって異なるが、アズライトの熱分解は約300℃で起こることが知られている。

壁画においてアズライトの黒色化が見られた事例は存在するものの、教会の蠟燭やオイルランプによる炎の熱や⁹⁾、不適切な保存・修復処置で上塗りされた漆喰の高いアルカリ性が原因¹⁰⁾注7だと考察されるものが多く、画家が制作時に誤ってフレスコ技法を用いたことで黒色化したと考えられる事例は確認されていない。また、埋蔵環境下にあった彩色塑像に使用されたアズライトが、周囲の堆積物と考えられる酸化カルシウム〔CaO〕と水分によって局所的に高いアルカリ性の環境が形成されて黒色化した事例¹¹⁾も報告されており、壁画でなくとも周囲の環境が高いアルカリ性であれば、アズライトが黒色化することも知られている。これらを踏まえると、アズライトの黒色化は、壁画制作時の技法の誤用よりも、後世の人為的な劣化および周辺環境による経年劣化によるものが多いと言える。壁画にアズライトが使用される場合、そのほとんどが技法の原則に従って、セッコ技法によって塗布されているものと考えてよいだろう。

1.3. アズライトの緑色化: 緑色顔料マラカイトとの関係

アズライトと類似する組成を持つ鉱物として、塩基性炭酸銅を主成分とし緑色を呈するマラカイトが知られている。マラカイトは孔雀石 (Malachite) $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ から得られる天然の緑色顔料であり、アズライトの主成分である藍銅鉱 (Azurite) $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ と異なる点は、結晶水を大量に含んでいることである¹²⁾。藍銅鉱と共伴して産出することが多く、顔料マラカイトとしての歴史もアズライトのそれと並行し、古くから緑色顔料として重宝され、1800年頃まで盛んに用いられてきた¹²⁾。孔雀石は、藍銅鉱と比較して安定した鉱物であることが知られており¹³⁾、産出量もそれと比較して多いことから、マラカイトはアズライトよりも廉価であった。

このようにアズライトと密接な関係にあるためか、青色のアズライト $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ が緑色に変色したといえ、吸水によってマラカイト $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ に変化としたほうが理解しやすく、実際に壁画に対して化学的な分析が行われる以前は、分析なしにそう結論付けられた事例があるとの指摘¹⁴⁾が見受けられる。その一方で2014年のDamianiらの事例⁹⁾のように、化学分析を実施したうえで、アズライトからマラカイトへと変化が起きたと考えられるケースもあることから、この変化が壁画上で十分に起こりうるのも事実である。化学分析を伴った報告が増えている今日では、マラカイトよりも塩基性塩化銅への変化の報告数が多いことから、かつての認識には誤解があった可能性が高い。したがって本研究では、青色顔料のアズライト $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ が、塩化物イオンが原因で緑色の塩基性塩化銅 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ やその類似化合物へと変化・変色する現象を「アズライトの緑色化」とする。

注7 この Linke らによる報告では、黒色化の変化に付随して、バインダーとして用いられたカゼインが原因で、ピウレット反応による紫色への変化も確認されている。このような変色は、珍しい事例である。

2. 壁画におけるアズライトの緑色化の現状と課題

2.1. 壁画におけるアズライトの緑色化事例

壁画におけるアズライトの緑色化報告例の一覧を、**Table 1-1** に示す。アズライトの緑色化の報告例として最初期のものは、Gettens と Stout が 1958 年に報告した事例¹⁵⁾である。これは、イスタンブール（トルコ）の 14 世紀に描かれた壁画の分析報告で、空の青色部分のまばらに緑色になっている箇所でも X 線回折分析（XRD）を行ったところ、塩基性塩化銅の類似化合物であるパラタカマイトが検出されたものであった。なお、この壁画には塩化ナトリウム〔NaCl〕の析出も確認されており、塩化物の影響を受けたことによる変化だと考察されている。この事例について Gettens と Fitzhugh は、1993 年に上梓された文献¹⁶⁾で、「特別な条件下で、アズライトが塩基性塩化銅のパラタカマイトへと変化した可能性のある特異なケースである」と述べている。当時はアズライトの緑色化の報告例が少なく、珍しい劣化現象という位置づけにあったことが推測される。

次に報告された緑色化事例は、1972 年の Kerber らによるものである¹⁷⁾。13 世紀から 15 世紀にかけて描かれたいくつかのオーストリアの壁画に、青から緑色に変色した箇所を確認し、XRD によって分析した結果、塩基性塩化銅が検出されている。著者らは緑色の劣化生成物の分析結果がマラカイトではなく塩基性塩化銅であったことに驚いており、壁画での検出例はこの時点で、先述した 1958 年の Gettens と Stout が報告した例でしか確認できないと述べている。なお、緑色化の原因と考えられる塩化物として、漆喰層から塩化ナトリウム〔NaCl〕が検出されており、これが湿度の影響下でアズライトと反応したことで緑色化が起きたと考察している。

1998 年、Dei らは、硫酸塩化^{注 8)}が起きた壁画（フィレンツェ、イタリア）において、化学分析を行い、アズライトの劣化生成物と考えられる緑色変化部分からパラタカマイトが検出されたことを報告している¹⁸⁾。この研究の本来の目的は、本格的な修復事業を始める前に緑色変色箇所の小さな範囲でバック法^{注 9)}を実施した際、一時的に青色への変化が確認されたことから、当該現象の詳細とバック法の適用可否を検討するものであった。バック法が、変色で生じた緑色を劣化前の青色へと戻すことのできる有益な手法になりうると期待されていたものの、生成した青色はオリジナルの顔料であったアズライトではなく、準安定

^{注 8)} 下地の炭酸カルシウム〔CaCO₃〕と周辺環境に由来する硫酸イオン〔SO₄²⁻〕が反応して硫酸カルシウム二水和物〔CaSO₄・2H₂O〕を生じ、色彩の透明感の喪失、絵画層の亀裂に至る。

^{注 9)} 炭酸アンモニウム〔(NH₄)₂CO₃〕の飽和溶液に水酸化バリウム〔Ba(OH)₂〕を付随させハップ剤として壁画表面に用いる保存修復処置。用いる溶剤の名前から「炭酸アンモニウム・水酸化バリウム法」とも呼ばれる。バック法は硫酸塩化（本章 注 8 参照）がみられる壁画において最も効果的な保存修復処置であるといわれる。しかしながら、用いる薬剤が強いアルカリ性を示すため、Cu や Pb を含む顔料が使用された箇所には適用することができない。

相の水酸化銅〔Cu(OH)₂〕であることが分析と実験によって確認された。また、水酸化銅生成後の壁面に塩化物イオンが残存する場合は、再度パラタカマイトに、塩化物が残存しない場合は、黒色の黒銅鉱 (Tenorite)〔CuO〕に変化することを示唆した結果が得られている。

この Dei らによる研究は、修復の過程で起きた変色に対して、実物壁面に対する化学分析と実験室での再現実験との両方で検討を行い、目的とする現象の理解を深めた点では保存科学的に有意義な成果を残したと言える。しかしながら、元来壁面で起きていたアズライトの緑色化に焦点を当てたものではないため、緑色化の詳細は明らかにされていない。緑色化の原因である塩化物イオンは、毛管上昇を通して壁面に供給された都市用水に含まれる二酸化塩素〔ClO₂〕に由来するとの仮説を示すにとどまっている。

以降、2000年代に入ると緑色化の報告数は著しく増加する¹⁹⁻²⁴⁾。しかしながら、これまでの事例で確認されたように、劣化生成物の組成から塩化物イオンが原因であることが容易に推察できること、そしていずれも色変化が起きてから初めて認識され、結果として事後報告になることから、アズライトの緑色化そのものを対象とした研究はみられない。緑色化の報告数が増加するなか、この劣化現象を防ぐための研究は急務である。

Table 1-1 壁画におけるアズライトの緑色化報告事例

壁画のある教会	報告年	場所	壁画年代	検出例	検出方法
Kariye Çamii	1958 [1]	トルコ (イスタンブール)	C14	空に用いられたアズライトの一部がパラタカマイトに変化	XRD
Gurk Cathedral	1972 [2]	オーストリア (ケルンテン)	C13- C14	アズライトの劣化生成物として塩基性塩化銅が検出 (アタカマイトかパラタカマイトと考察)	XRD
St.Dionysen parochial church		オーストリア (ステイリア)	未記載		
Prutz church		オーストリア (チロル)	C15		
San Antonio Abate	1998 [3]	イタリア (フィレンツェ)	C14- C15	アズライトの劣化生成物としてパラタカマイトが検出	FT-IR
S. Giovanni Evangelista Abbey	2003 [4]	イタリア (パルマ)	C16	アズライトの劣化生成物としてマラカイトとクリノアタカマイトが検出	Raman
Chapel of Ponthoz	2005 [5]	ベルギー	未記載	アズライトの劣化生成物としてクリノアタカマイトが検出	Raman (in-situ)
St. Alessandro Church	2009 [6]	イタリア (コモ)	C16	アズライトの劣化生成物としてパラタカマイトが検出	XRD
Sazava Monastery	2009 [7]	チェコ	C14	聖母マリア外套部のアズライトの劣化生成物としてアタカマイト、パラタカマイトが検出	Micro- pXRD
Monastery of Santes Creus	2010 [8]	スペイン (カタルーニャ)	C17	アズライトの劣化生成物として塩基性塩化銅が検出。 ※アタカマイトかパラタカマイトかと考えられている	FT-IR
St. Augustine Church	2014 [9]	イタリア (シエナ)	C14	空に用いられたアズライトの劣化生成物としてマラカイト、クリノアタカマイト、テノライトを検出	Raman
Church of Sant'Ippolito d'Asciano	2017 [10]	イタリア (シエナ)	C15- C16	聖母マリア外套部のアズライトの劣化生成物としてパラタカマイトを検出	XRD

[1] Gettens, R. J.; Stout, G. L. A Monument of Byzantine wall painting –the Method of Construction: Stud conserve. 1983, 3, p.107-119.

[2] Kerber, Gabriele.; Koller, Manfred.; Mairinger, Franz. Studies of blue-green alterations into Austrian mediaeval wall paintings. ICOM-CC 3rd triennial meeting. 1972, Madrid.

[3] Dei, L.; Ahle, A.; Baglioni, P.; Dini, D.; Ferroni, E. Green degradation products of azurite in wall paintings: identification and conservation treatment. Studies in Conservation. 1998, 43, p.80-88.

[4] Bersani, Danilo.; Antonioli, Gianni.; Lottici, Pier. Paolo.; Casoli, Antonella. Raman micro spectrometric investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century Spectrochimica Acta Part A. 2003, 59, p.2409-2417.

[5] Vandenabeele, Peter.; Lamvert, Karel.; Matthys, Sofie. et al. In situ analysis of mediaeval wall paintings: a challenge for mobile Raman spectroscopy. Anal Bioanal Chem. 2005, 383, p.707-712.

[6] Cavallo, Giovanni. Alteration of azurite into paratacamite at the St. Alessandro Church (Lasnigo, Italy). Conservar Patrimonio. 2009, 9, p.5-11.

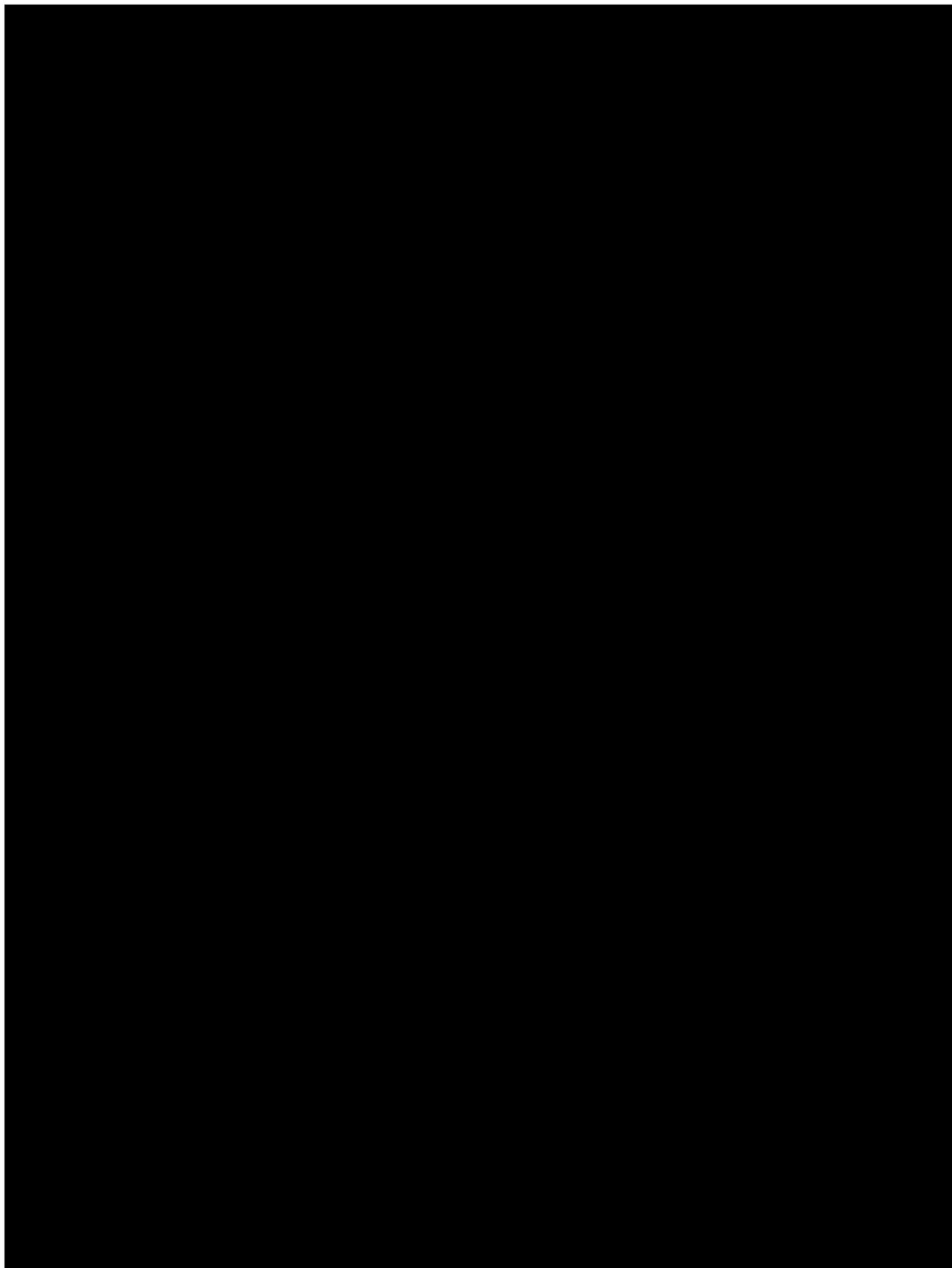
[7] Švarcová, Silvie; Hradil, David; Hradilová, Janka; Kočí, Eva; Bezdička, Petr. Micro-analytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals, Anal Bioanal Chem. 2009, 395, p.2037-2050.

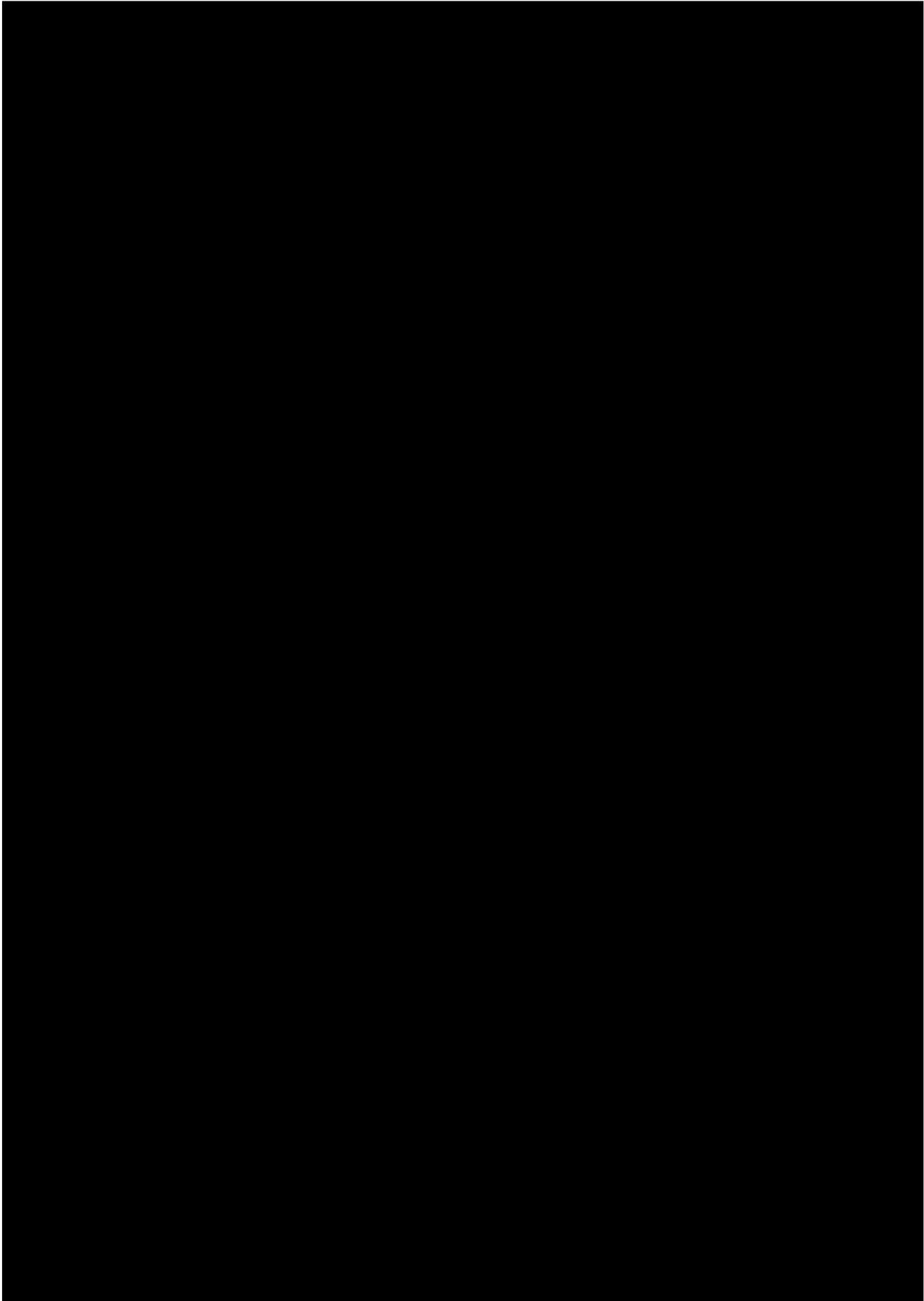
[8] Lluveras, A.; Boularand, S.; Andreotti, A.; Vendrell-Saz, M. Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR Appl Phys A. 2010, 99, p.363-375.

[9] Damiani, D.; Gliozzo, E.; Turbanti, Memmi. I. The 'Madonna and Child Enthroned with Saints' of Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy): Raman microspectroscopy and SEM-EDS characterization of the pigments. Archaeol Anthropol Sci. 2014, 6, p.363-371.

[10] 大迫美月; 新免歳靖; 前川佳文; 二宮修治. “アッシャーノ・サンティッポリート教会主祭壇壁画顔料に用いられたアズライトの劣化に関する研究” 文化財保存修復学会第 39 回大会研究発表要旨集 金沢, 2017, p.318-319.

2.2. アズライトの緑色化の具体例: イタリア, アッシャーノ・サンティッポリート教会主祭壇壁画





3. 課題の整理および論文構成

壁画におけるアズライトの緑色化に関して、以下の課題があげられる。

■ アズライトの緑色化の性質を踏まえた解決策がない点

アズライトの緑色化は、Gettens らによる 1958 年の事例を皮切りに、次第に認知されるようになる。とくに 2000 年代を過ぎると報告例は急増し、現在ではアズライトの劣化現象の一つとして知られている。しかしながら、これらの報告例のほとんどが、原因とされる塩化物（イオン）の由来を考察するにとどまり、緑色化の条件やメカニズムに言及したものは見られない。これは、緑色化の解決を見据えた研究がこれまでなされてなかったことを意味している。

上記の課題点を踏まえて、本論文は以下の点を検討した。Fig. 1-3 に本論文の構成を示す。

第1章の本章では、序論としてアズライトの緑色化の報告事例、既往研究をまとめた。また、これらを踏まえて研究の課題点を整理した。

第2章では、緑色化生成物である塩基性塩化銅の多形やその類似化合物について、性質の確認とその利用を検討した。緑色化生成物である塩基性塩化銅には組成が同じでも結晶構造が異なる多形が存在する。従来の報告では、組成が同一および類似することからこれらの違いを重視する傾向はなく、塩基性塩化銅とまとめて報告されることが多かったが、熱力学的安定性の順序から、劣化進度の指標になりうることも考えられている。第2章では、この劣化生成物に着目し、緑色化が生じた壁画に対して後の保存に繋がる手がかりが得られるかどうかの検討を試みた。

第3章では、未だ不明瞭な点が多いアズライトの緑色化の基礎的な情報を得るため、アズライト顔料粒子に着目した緑色化の傾向と緑色化生成物の生成過程の理解を試みた。

第4章では、壁面上でのアズライトの緑色化過程を理解するため、壁面を模した試料を製作し、壁体部分のみを塩化ナトリウム水溶液に浸漬する実験を行い、壁面表面における緑色化の機構の検討を行った。

第5章では、塩化物を除去する対策が難しい壁面において、その緩和策を提案するために、緑色化の促進要素として指摘される光と湿度の影響に着目した検討を行った。

第6章では、本研究の結論として、各章で得られた結果を踏まえて緑色化を防止・緩和させる方法を検討した。

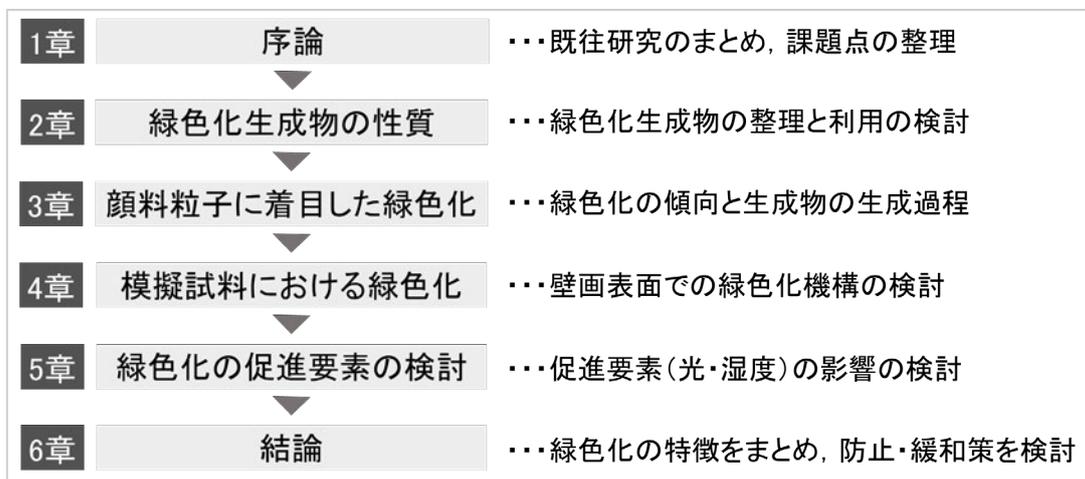


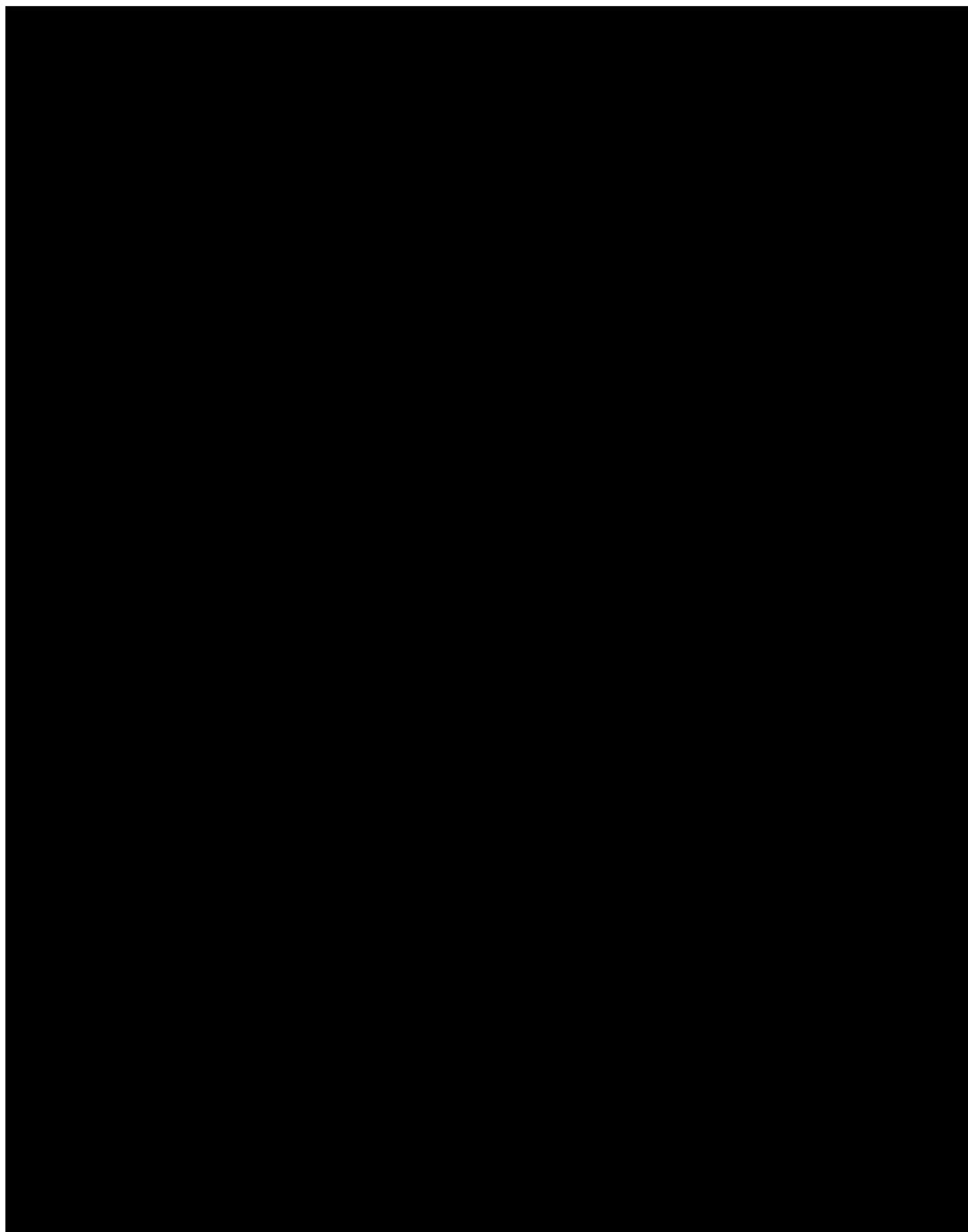
Fig. 1-3 本論文の構成

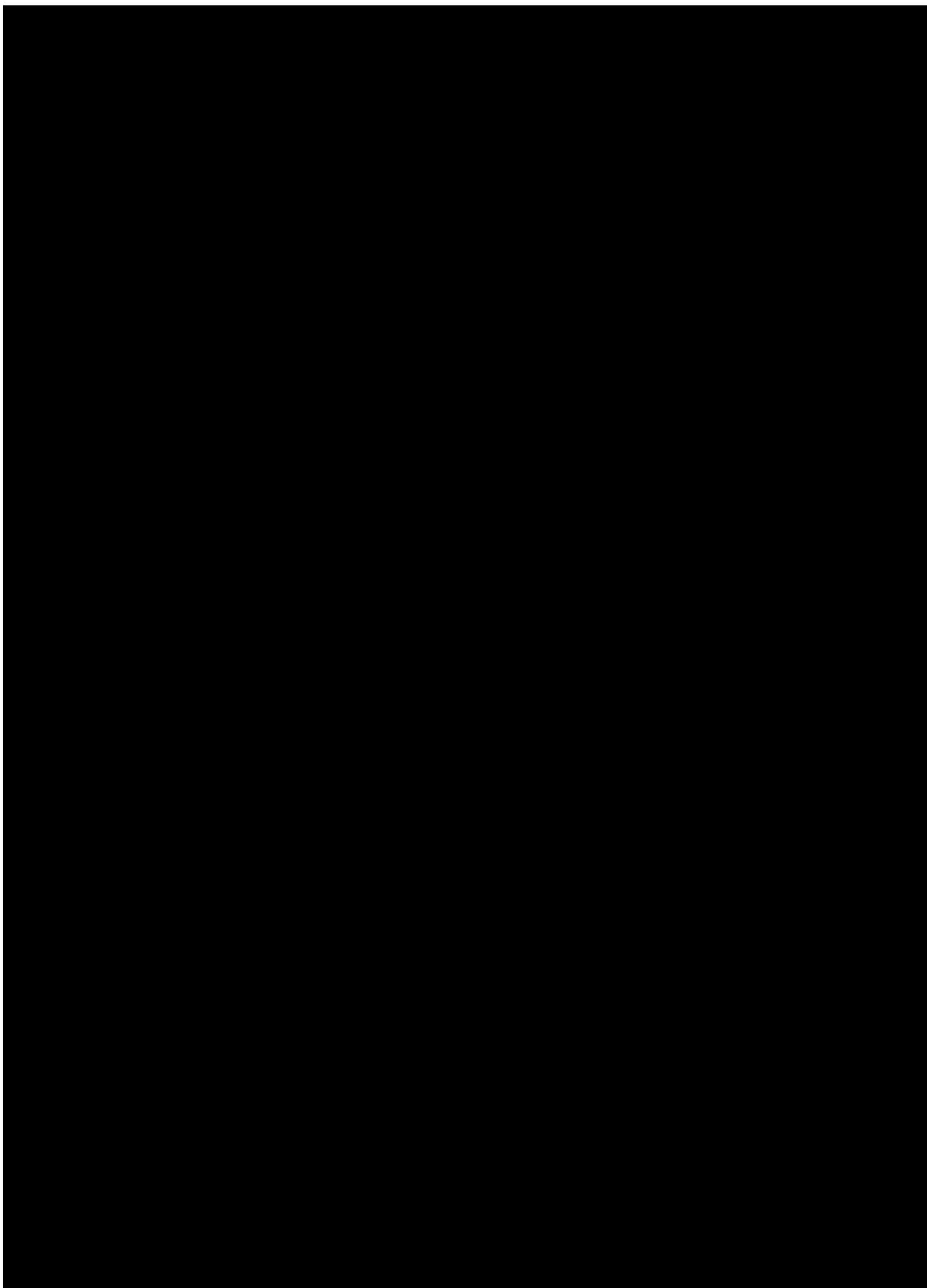
引用文献(第1章)

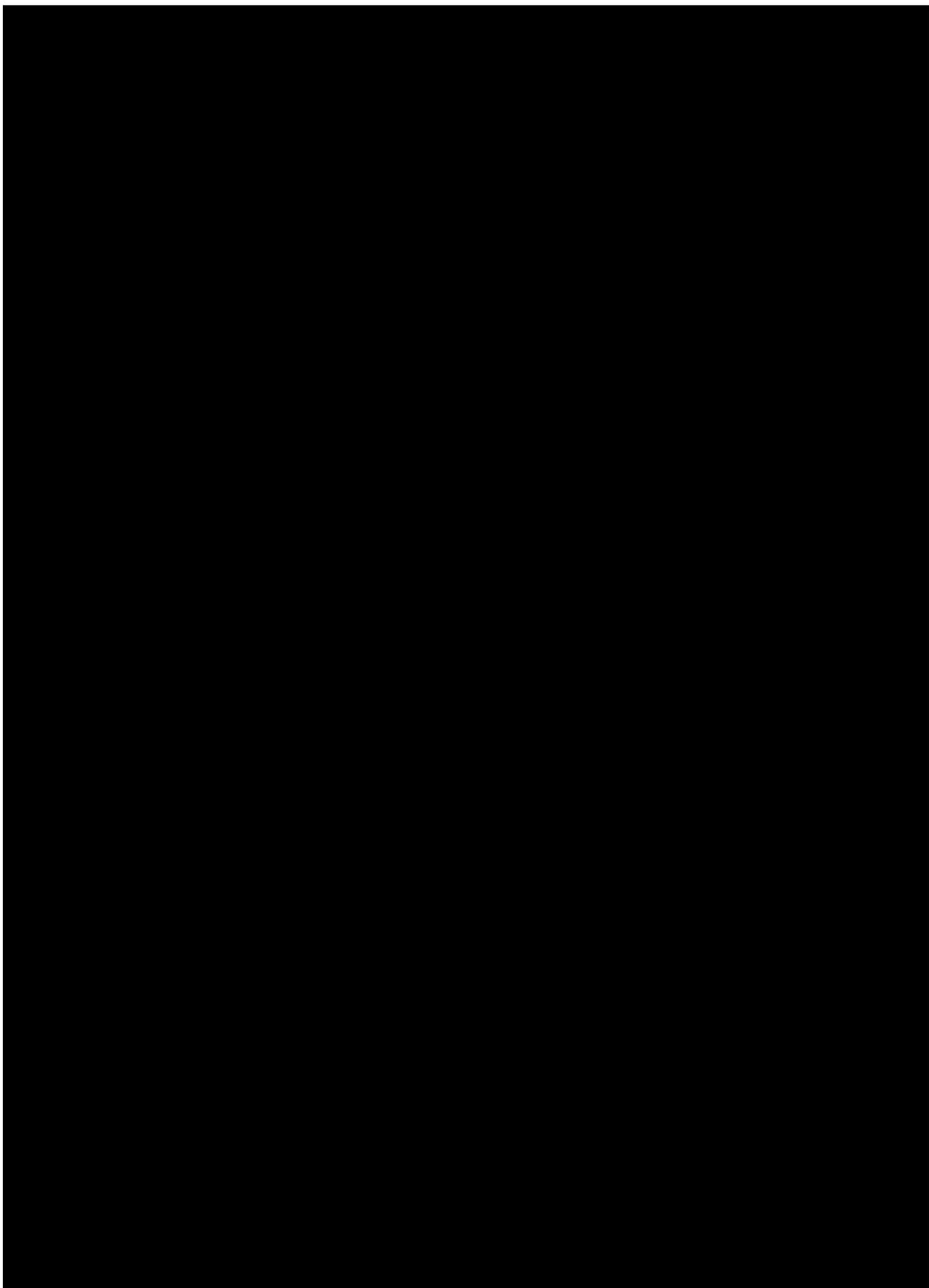
- ¹ Delamare, F. "German azurite and English blue verditer favourite pigments of European painters". *Blue Pigments: 5000 years of art and industry*. Rouchaleau, Y. [trans]. Archetype Publications, London, 2013, p.119.
- ² Gettens, R. J.; Stout, G.L. 絵画材料事典. 森田恒之訳. 美術出版社. 1999, p.90. (11-5)
- ³ Gettens, R. J.; Stout, G.L. 絵画材料事典. 森田恒之訳. 美術出版社. 1999, p.89-90.
- ⁴ Gueli, Anna M.; Bonfiglio, Guido; Pasquale, Stefania; Troja, Sebastiano O. Effect of Particle Size on Pigments Colour. *Article in Color Research & Application*. 2016, June, p.1-8.
- ⁵ Rivas, T.; Pozo-Antonio, J.S.; Barral, D.; Martinez, J.; Cardell, C. Statistical analysis of colour changes in tempera paints mock-ups exposed to urban and marine environment. *Measurement*. 2018, 118, p.298-310.
- ⁶ チェンニーノ・チェンニーニ原著. 絵画術の書. 辻茂 編訳. 石原靖夫; 望月一史 訳. 岩波書店 (原典 1400 年頃), 2009, p.50. (原著翻訳), p.170. (用語解説).
- ⁷ Cudennec, Y.; Lecerf, A. The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited. *Solid State Sciences*. 2003, 5, 11-12, p.1471-1474.
- ⁸ Mattei, E.; Vivo, G. de.; Santis, A. De.; Gaetani, C; Pelosi, C.; Santamaria, U. Raman spectroscopic analysis of azurite blacking. *Journal of Raman spectroscopy*. 2008, 39, p.302-306.
- ⁹ Damiani, D.; Gliozzo, E.; Turbanti, Memmi. I. The 'Madonna and Child Enthroned with Saints' of Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy): Raman microspectroscopy and SEM - EDS characterisation of the pigments. *Archaeol Anthropol Sci*. 2014, 6, p363-371.
- ¹⁰ Linke, R.; Ziemann, M. A. The detection of copper-based pigment darkening by biuret-reaction in mural paintings by SEM-EDX, Micro-XRF and Micro-Raman spectroscopy. *International journal of conservation science*. 2014, 5, 2, p.129-138.
- ¹¹ Gutscher, D.; Mühlethaler, B.; Pormann, A.; Reller, A. Conversion of Azurite into Tenorite. *Studies in conservation*. 1989, 34, p.117-122.
- ¹² Gettens, R. J.; Stout, G.L. 絵画材料事典. 森田恒之訳. 美術出版社. 1999, p.124-125.
- ¹³ Vink, B. W. Stability relations of malachite and azurite. *Mineralogical magazine*. 1986, 50, p.41-47.
- ¹⁴ Saunders, D.; Kirby, J. The Effect of Relative Humidity on Artists' pigments. *National gallery technical bulletin*. 2004, 5, p.62-70. (p.63)
- ¹⁵ Gettens, R. J; Stout, G. L. A Monument of Byzantine wall painting –the Method of Construction: *Stud conserve*. 1983, 3, p.107-119.
- ¹⁶ Gettens, R. J.; Fitzhugh, E.W. "Azurite and Blue Verditer". *Artists' pigment, a handbook of their history and characteristics*, vol.2. Roy, A. (ed). Oxford university press, New York, 1993. p. 27. (115-19)
- ¹⁷ Kerber, Gabriele.; Koller, Manfred.; Mairinger, Franz. Studies of blue-green alterations into Austrian mediaeval wall paintings. *ICOM-CC 3rd triennial meeting*. 1972, Madrid.
- ¹⁸ Dei, L; Ahle, A; Baglioni, P; Dini, D; Ferroni, E. Green degradation products of azurite in wall paintings: identification and conservation treatment. *Studies in Conservation*. 1998, 43, p.80-88.
- ¹⁹ Bersani, Danilo.; Antonioli, Gianni.; Lottici, Pier. Paolo.; Casoli, Antonella. Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century *Spectrochimica Acta Part A*. 2003, 59, p.2409-2417.
- ²⁰ Vandenabeele, Peter.; Lamvert, Karel.; Matthys, Sofie. et al. In situ analysis of mediaeval wall paintings: a challenge for mobile Raman spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*. 2005, 383, p.707-712.
- ²¹ Cavallo, Giovanni. Alartation of azurite into paratacamite at the St. Alessandro Church (Lasnigo, Italy). *Conservar Patrimonio*. 2009, 9, p.5-11.

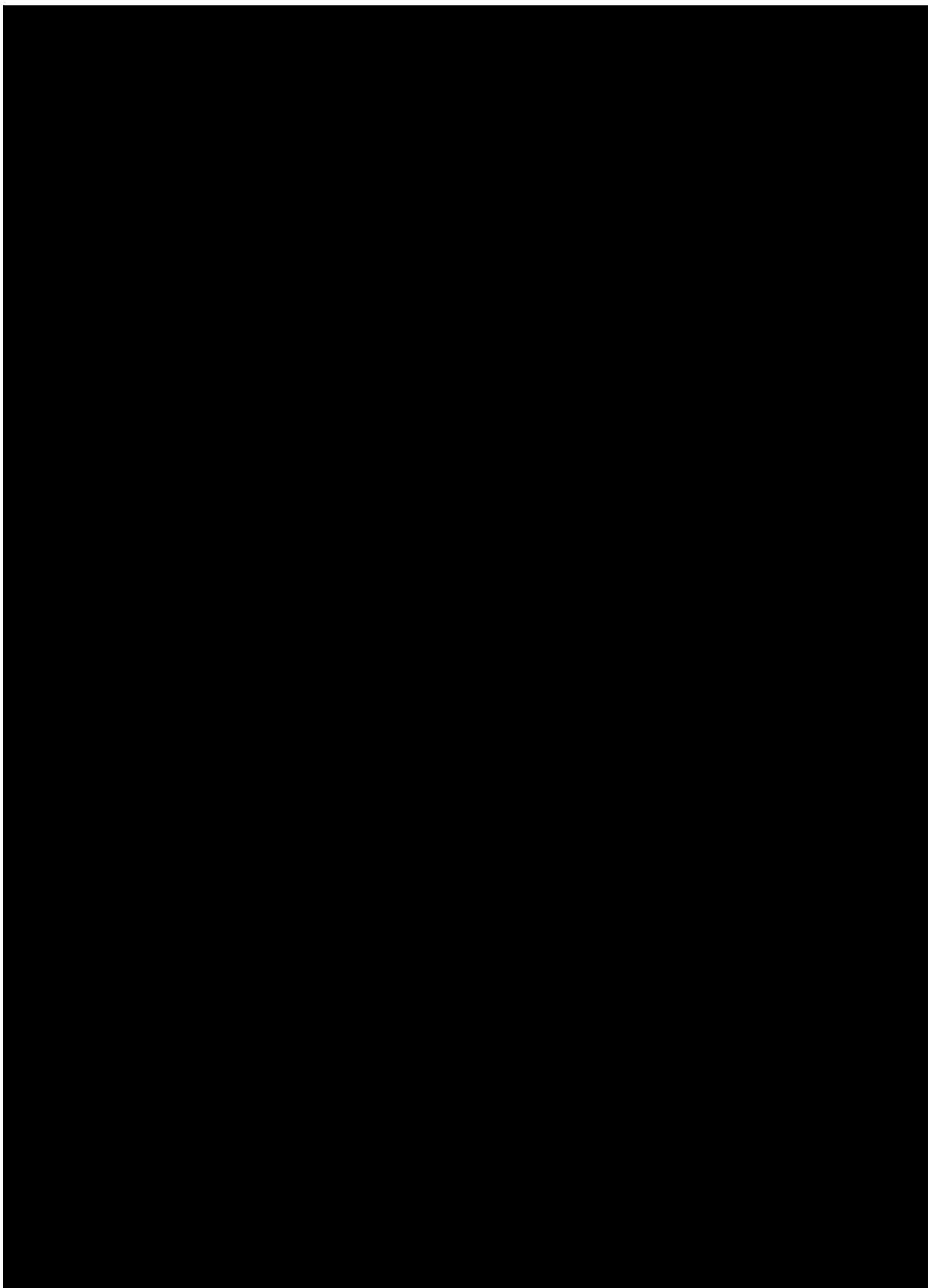
-
- ²² Švarcová, Silvie; Hradil, David; Hradilová, Janka; Kočí, Eva; Bezdička, Petr. Micro-analytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals, *Anal Bioanal Chem.* 2009, 395, p.2037-2050.
- ²³ Lluveras, A.; Boularand, S.; Andreotti, A.; Vendrell-Saz, M. Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRF-TIR *Appl Phys A.* 2010, 99, p.363-375.
- ²⁴ Damiani, D.; Gliozzo, E.; Turbanti, Memmi. I. The 'Madonna and Child Enthroned with Saints' of Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy): Raman microspectroscopy and SEM-EDS characterization of the pigments. *Archaeol Anthropol Sci.* 2014, 6, p.363-371.
- ²⁵ 大迫美月; 新免歳靖; 前川佳文; 二宮修治. “アッシェーノ・サンティッポリート教会主祭壇壁画顔料に用いられたアズライトの劣化に関する研究” 文化財保存修復学会第 39 回大会研究発表要旨集. 金沢, 2017, p.318-319.

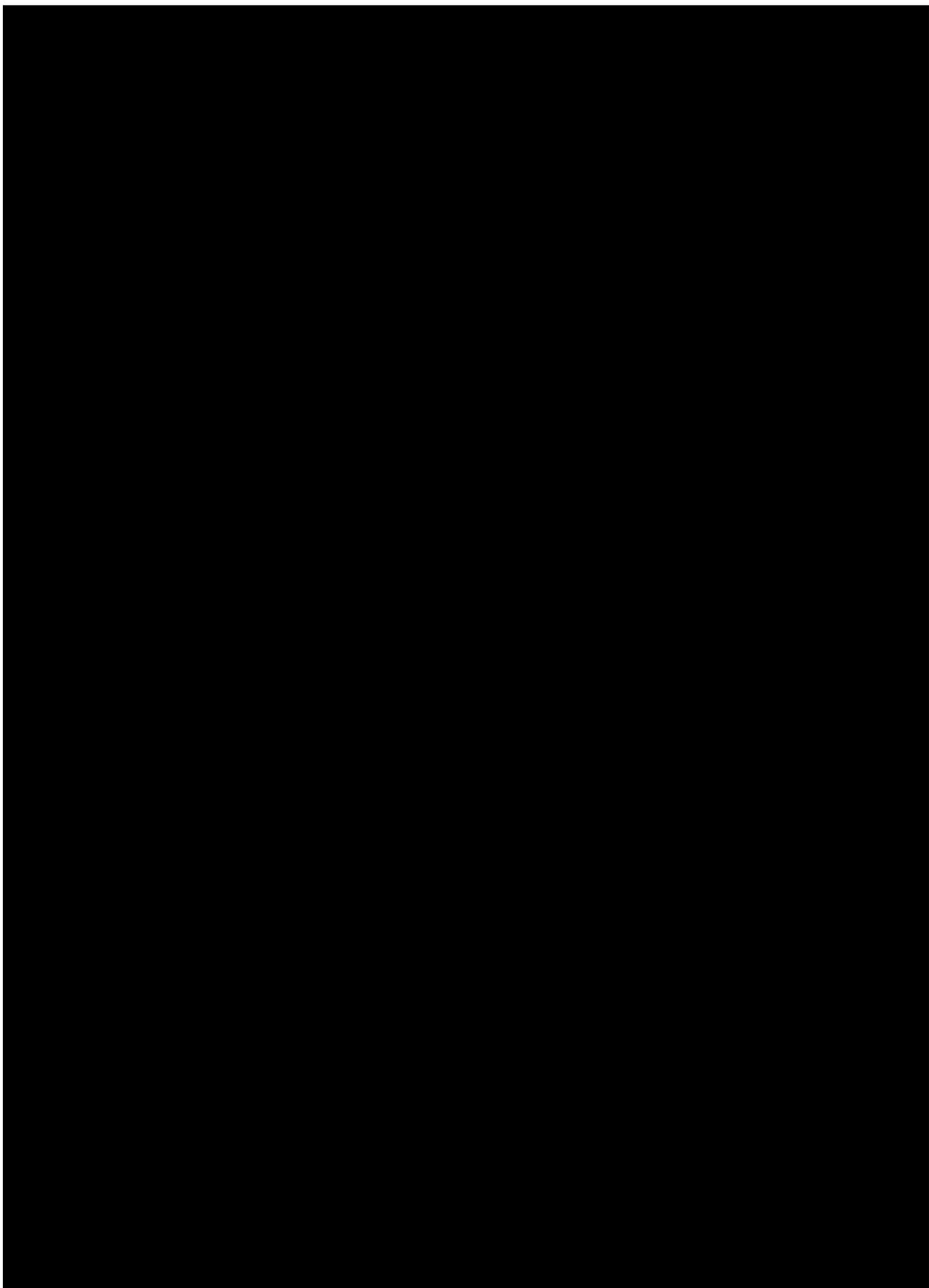
第2章 緑色化生成物の性質

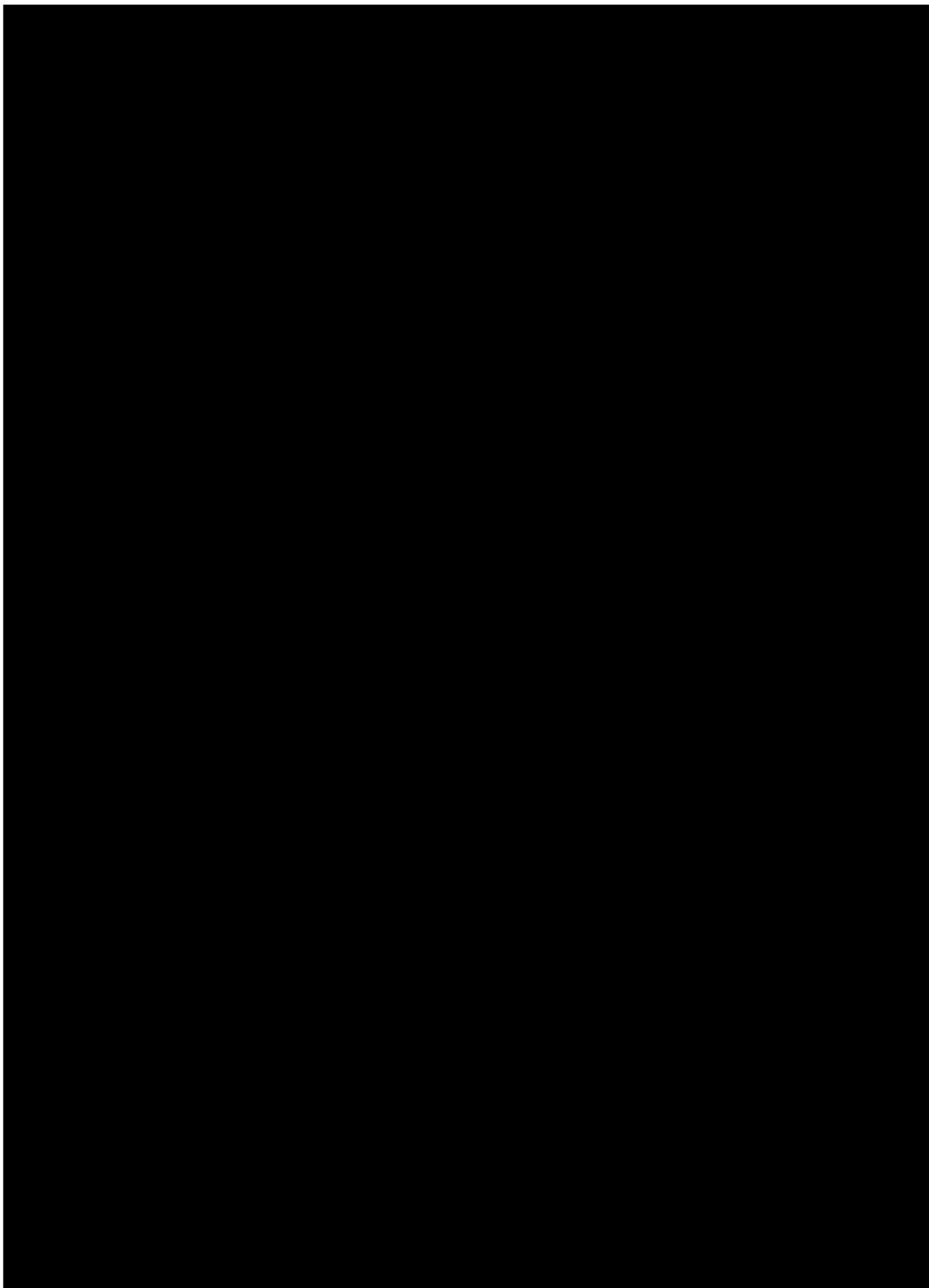


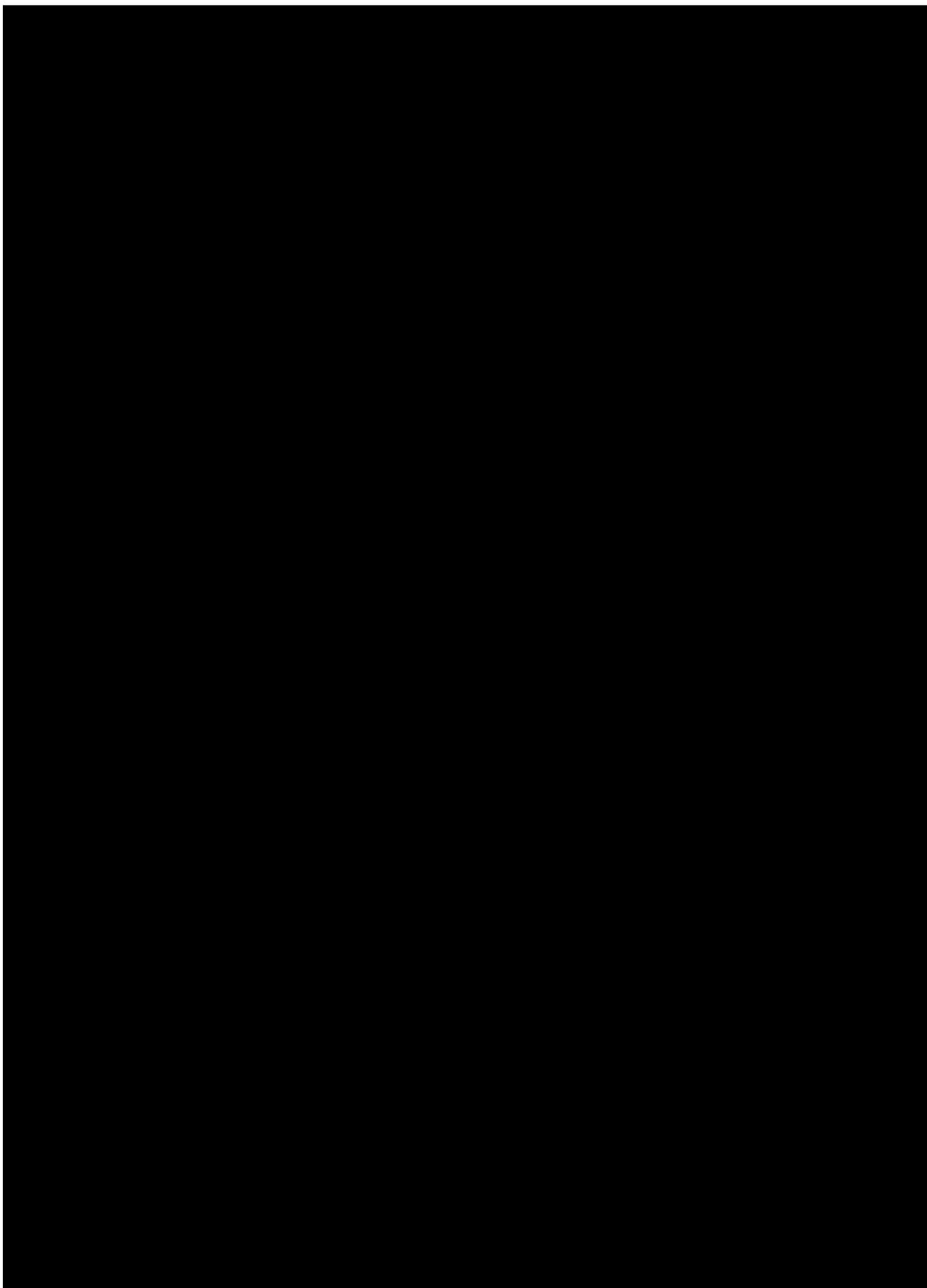


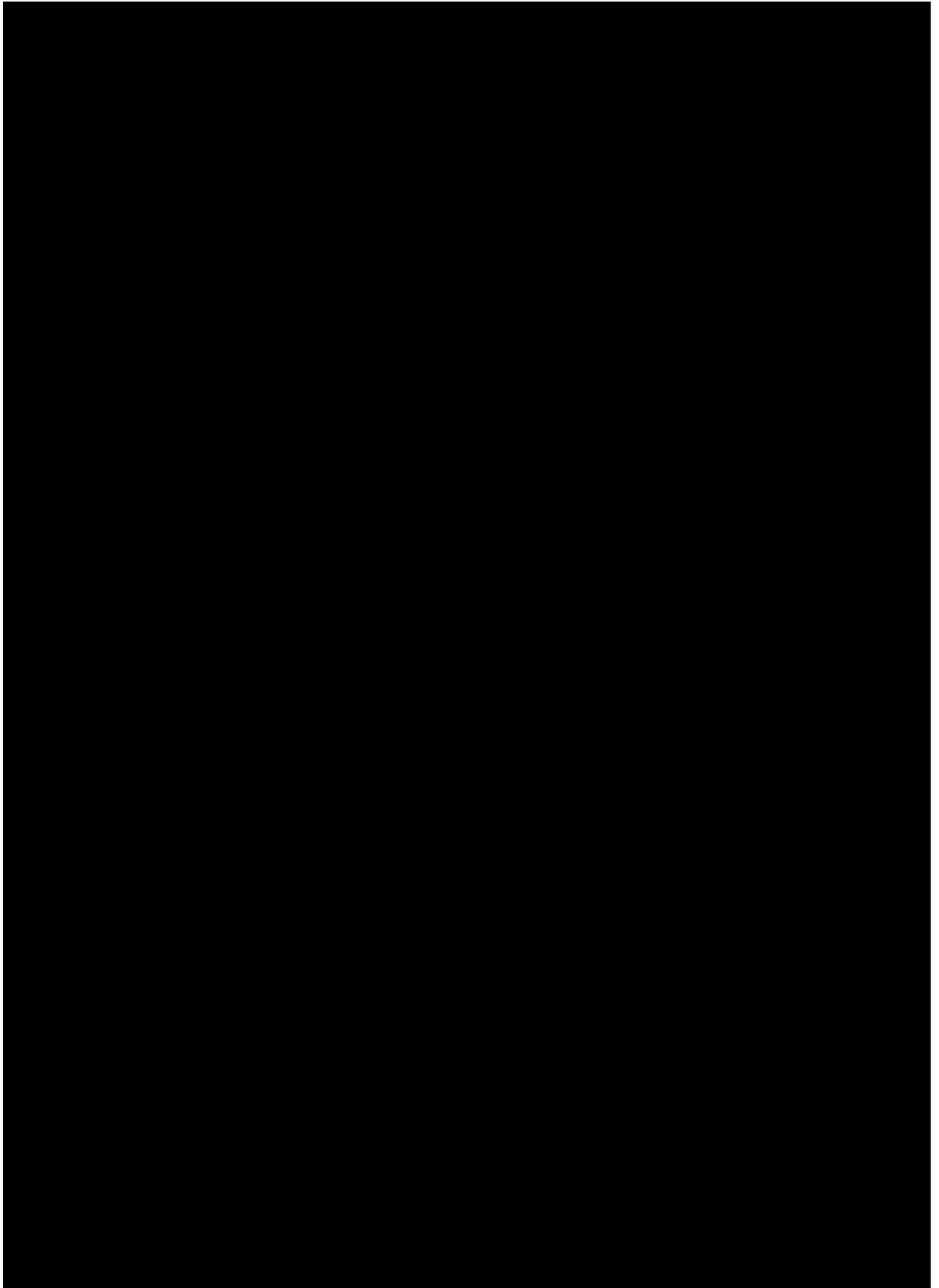


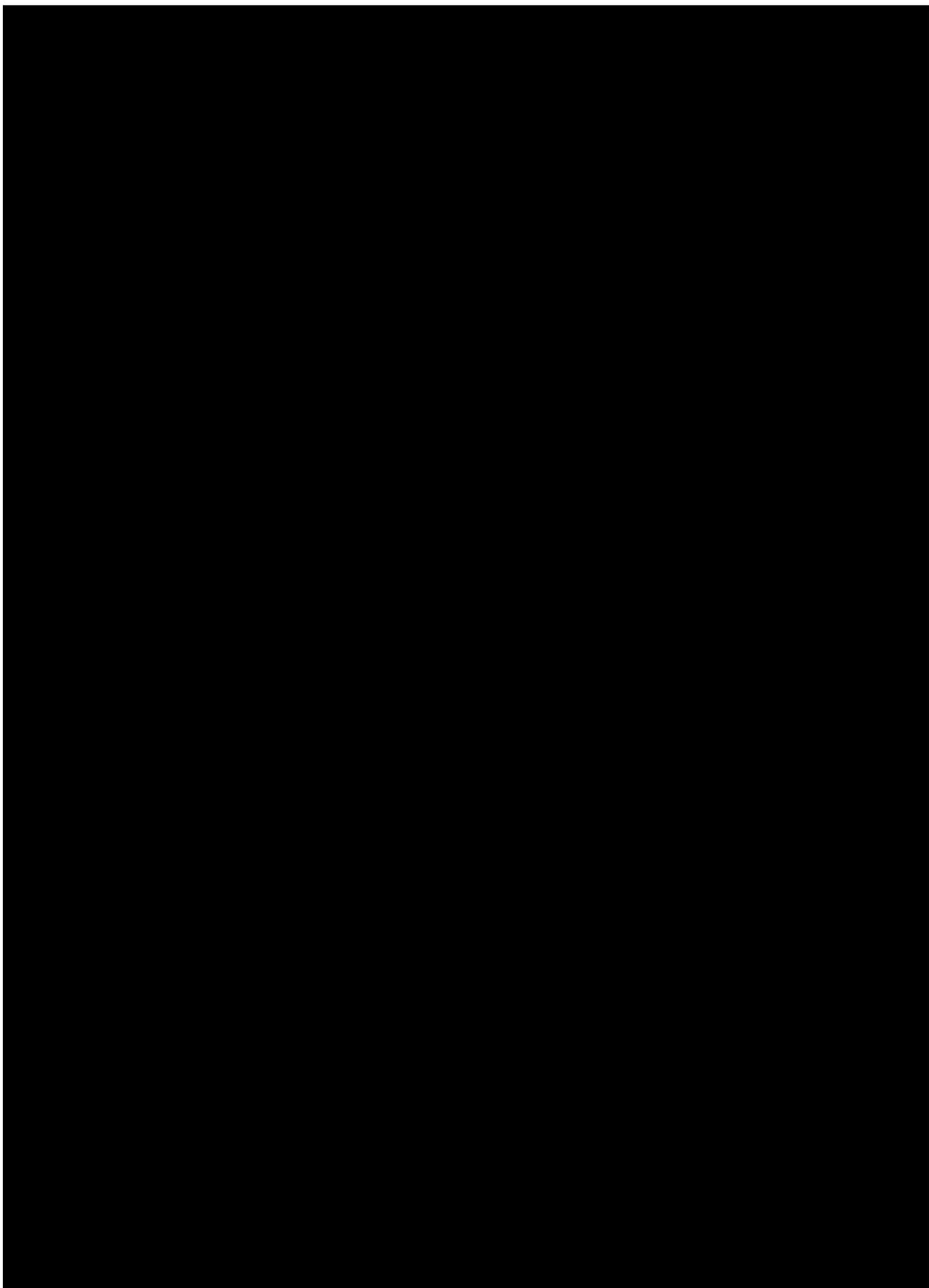


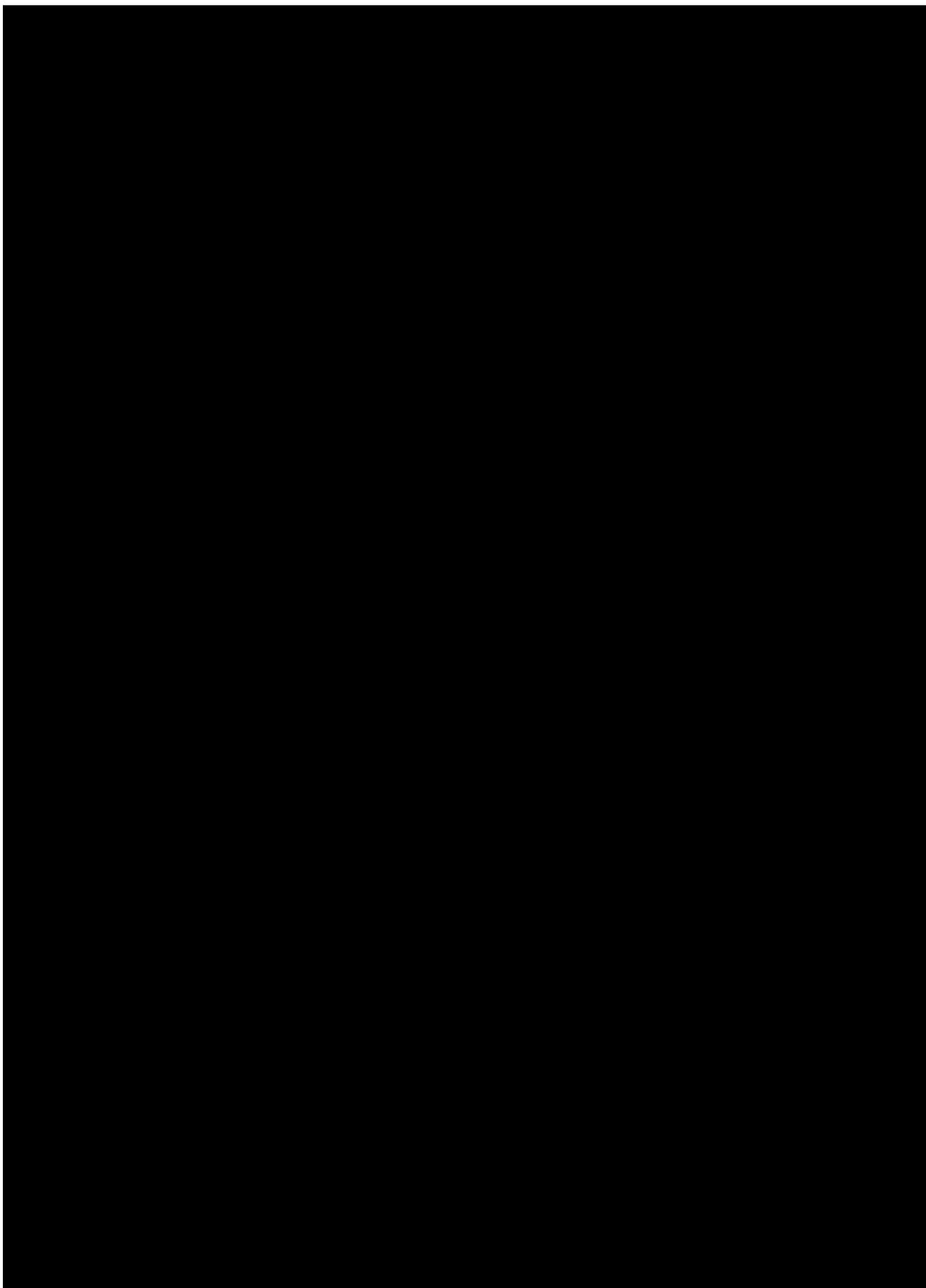


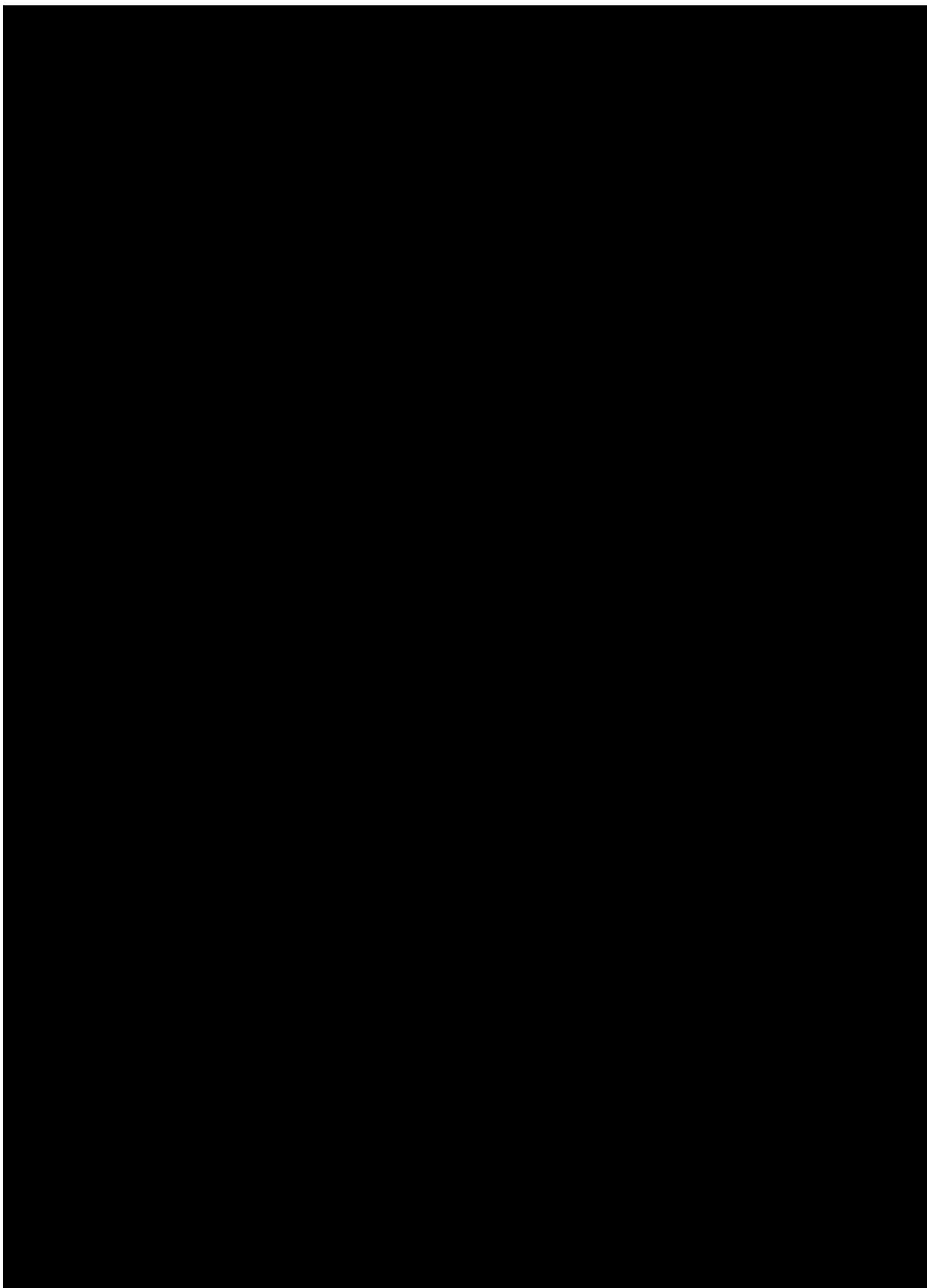


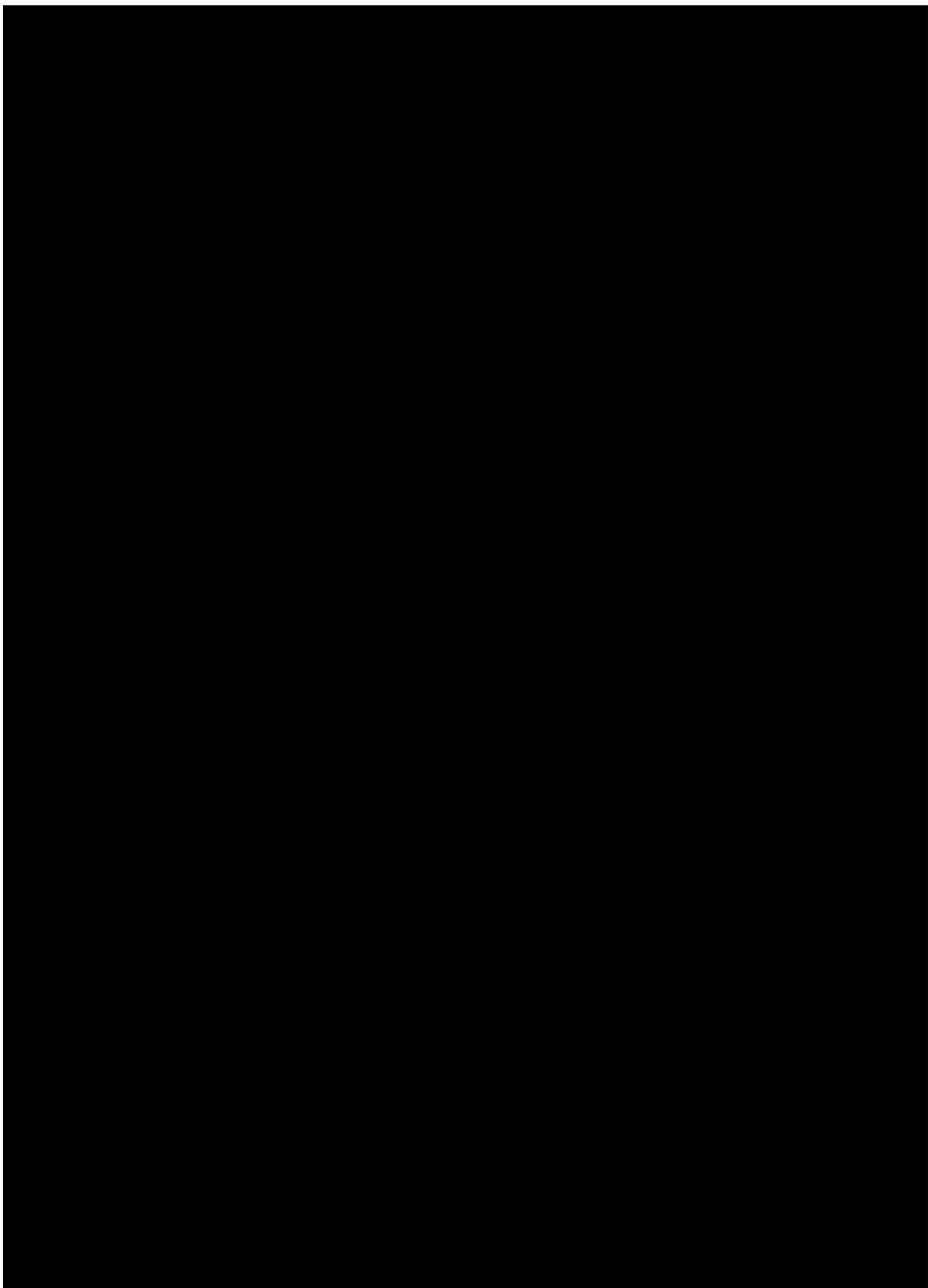


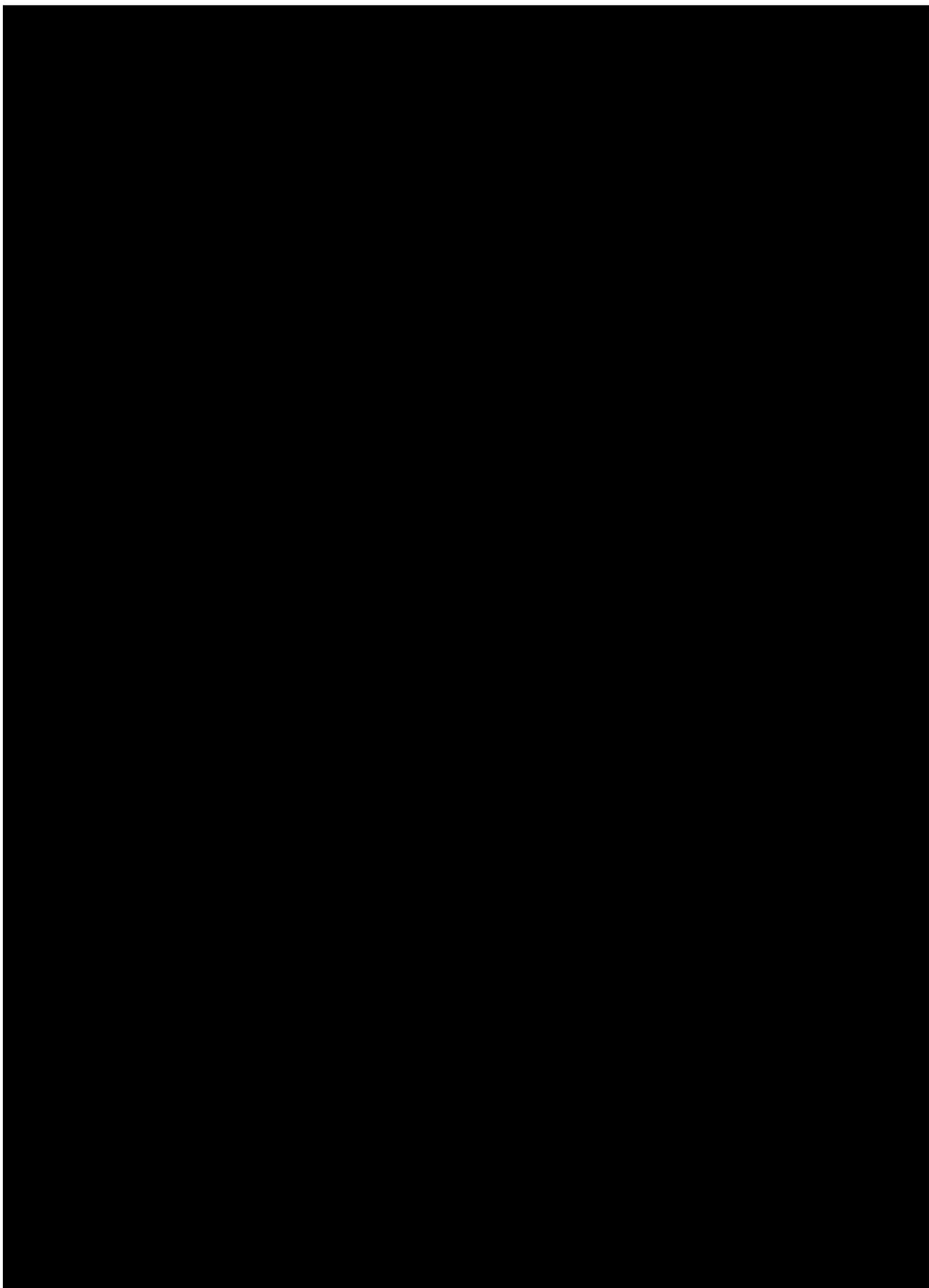


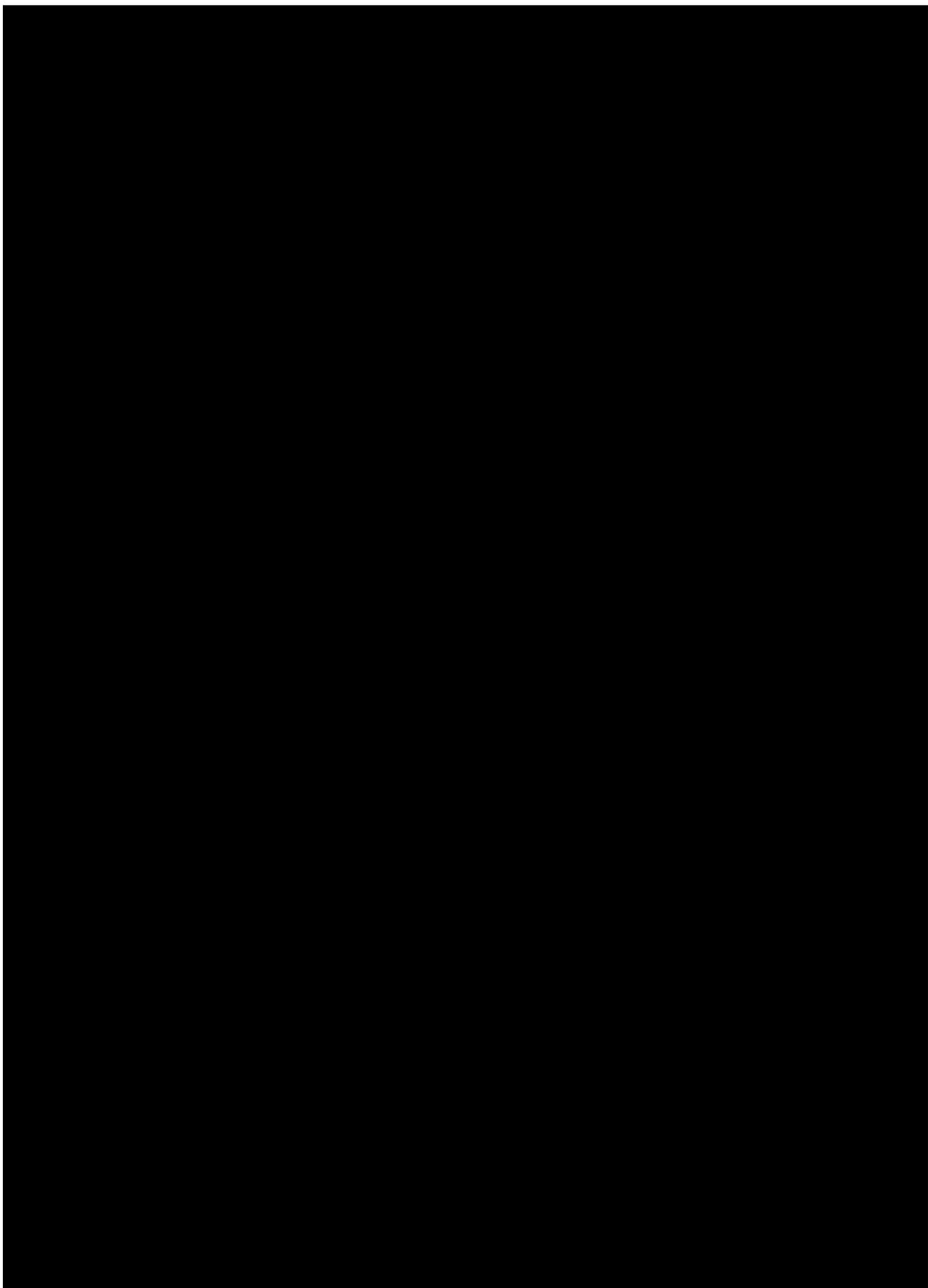


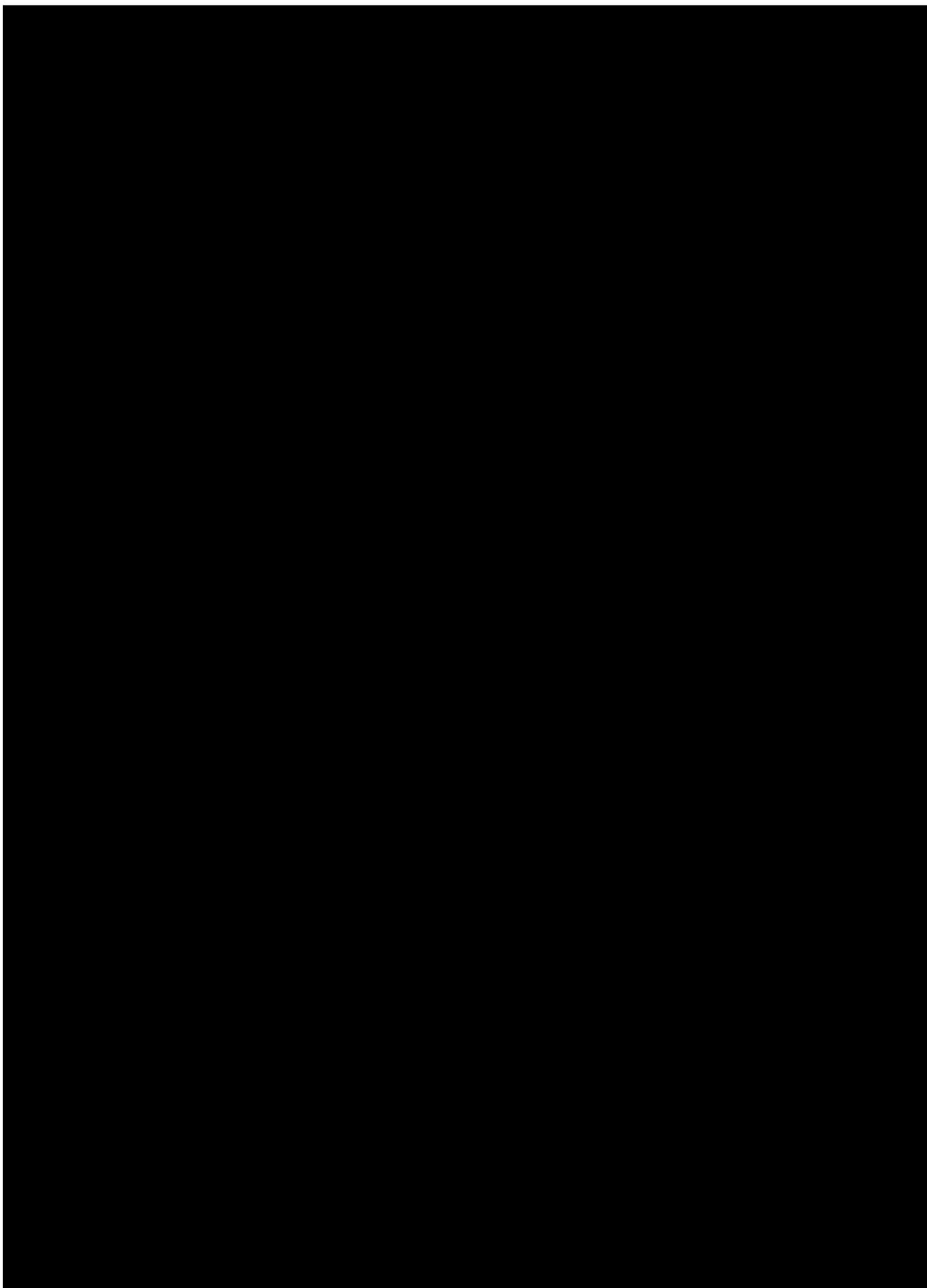


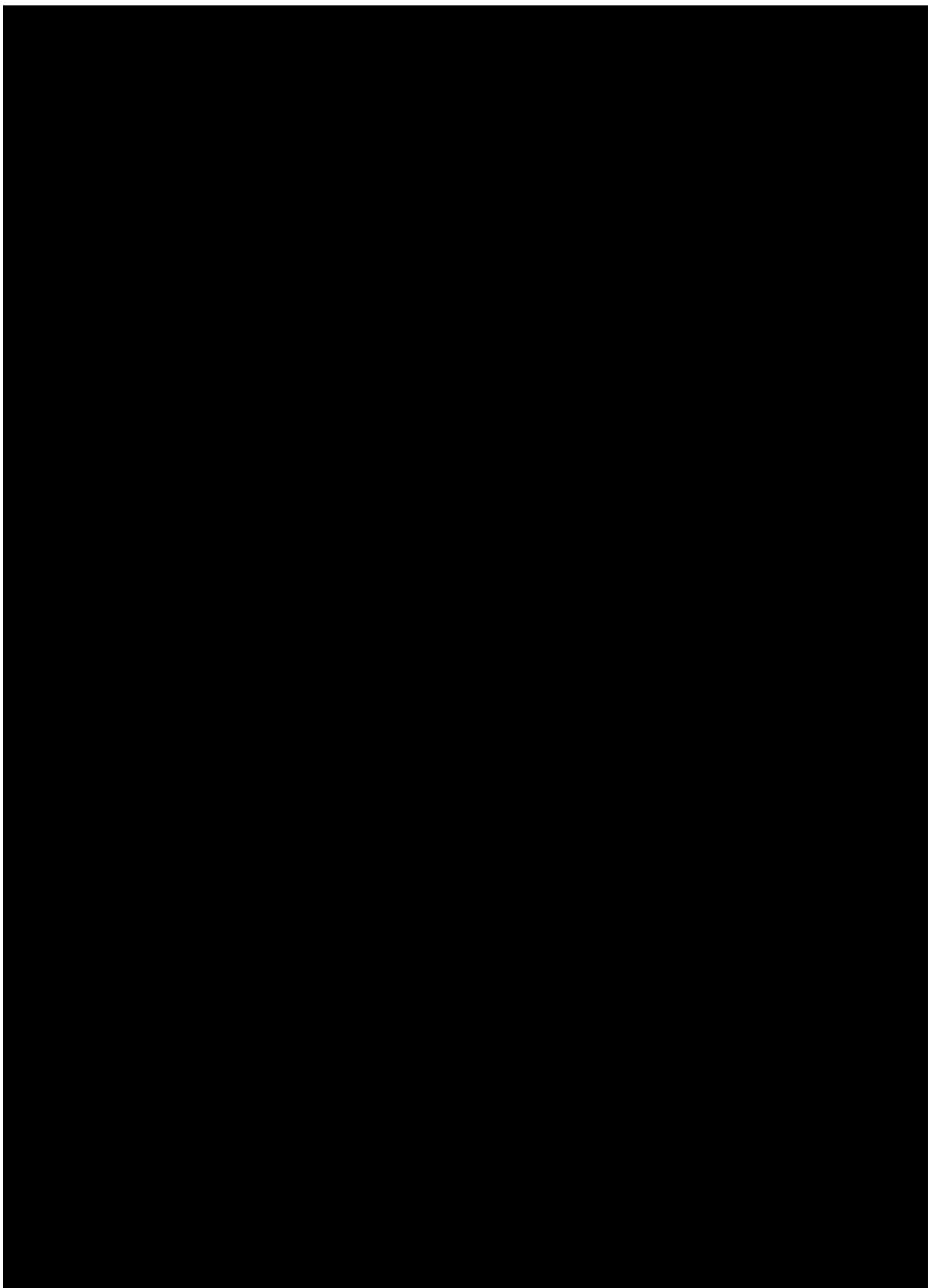












5. 結言



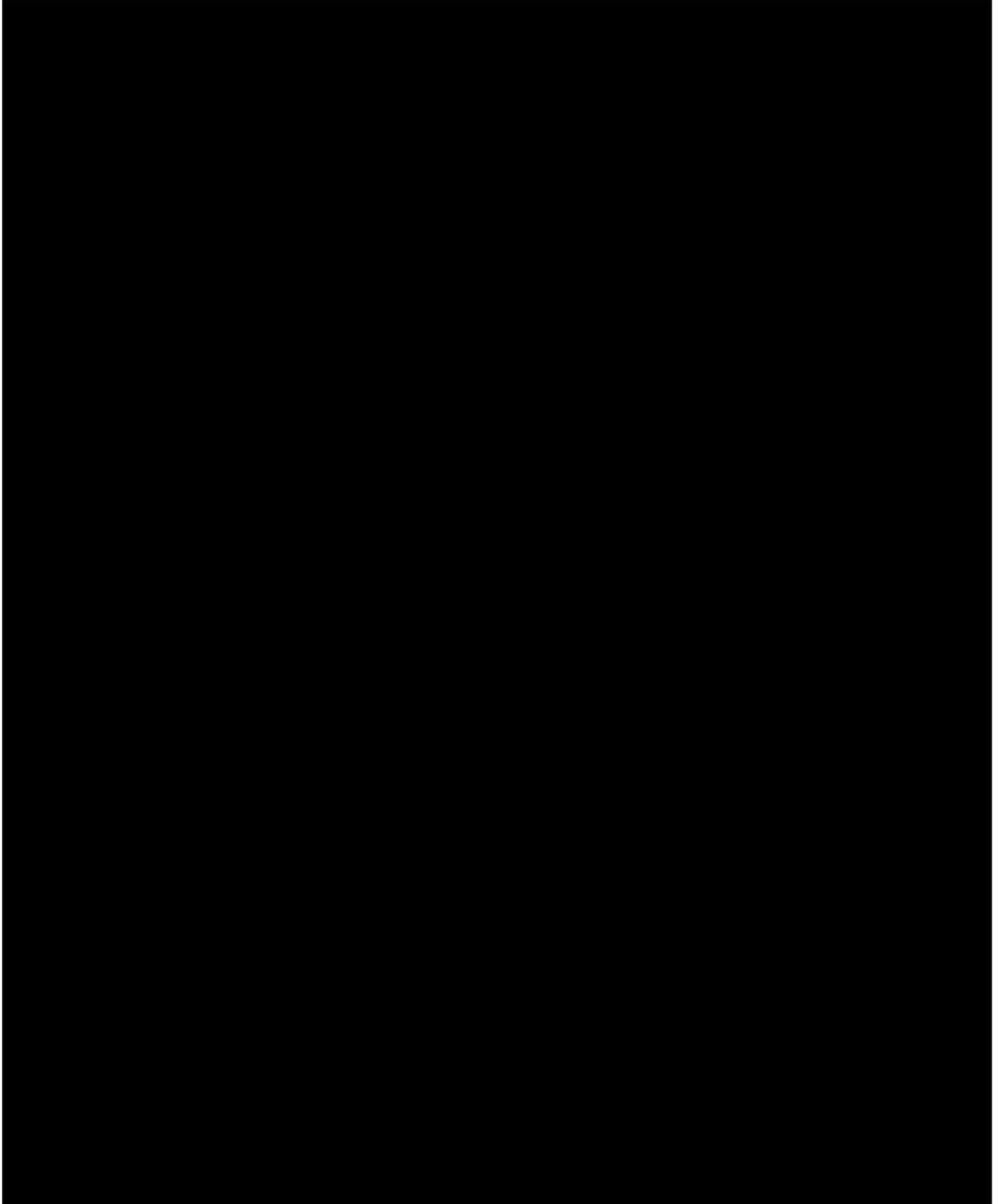
引用文献(第2章)

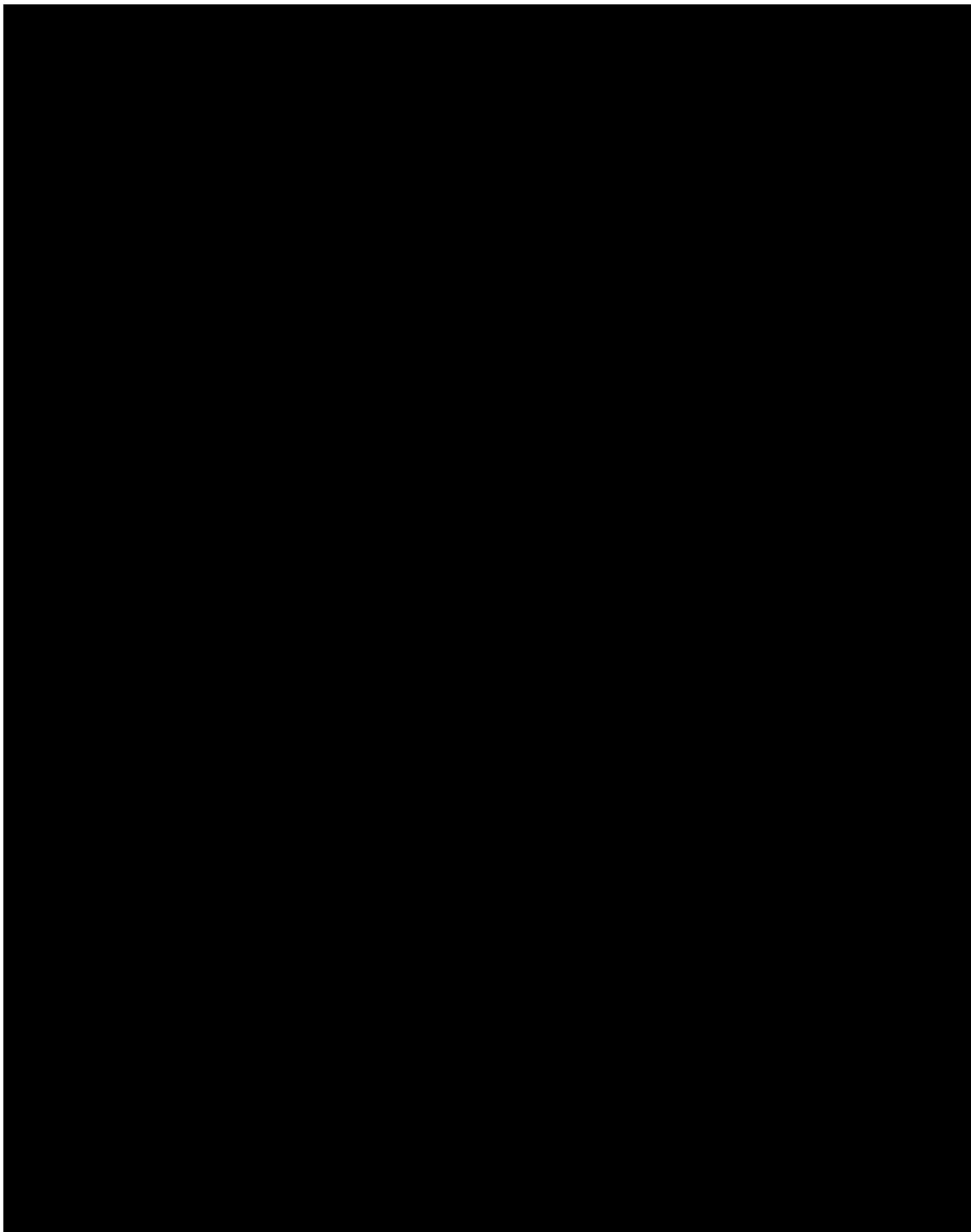
-
- ¹ Kerber, G.; Koller, M.; Mairinger, F. Studies of blue-green alteration in Austrian medieval wallpainting. 1972, ICOM CC 3rd triennial meeting, Madrid.
 - ² Lluveras, A.; Boularand, S.; Andreotti, A.; Vendrell-Saz, M. Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR. *Appl Phys A*. 2010, 99, p.363-375.
 - ³ Frost, R.L. Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. *Spectrochimica acta. Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*. 2003, 59, 6, p.1195-1204.
 - ⁴ Martens, Wayde.; Frost, Ray. L. Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals – Implications for the study of the copper and brass corrosion and “bronze disease”. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie. Abhandlungen*. 2003, 178, 2, p.197-215.
 - ⁵ Eastaugh, Nicholas.; Walsh, Valentine.; Chaplin, Tracey.; Siddall, Ruth. “Atacamite” *Pigment Compendium: A dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. 2008, p.33.
 - ⁶ Yong, Lei. Copper trihydroxychlorides as pigments in China. *Studies in Conservation*. 2012, 57, 2, p.106-111.
 - ⁷ Naumova, M. M.; Pisareva, S.A. A note on the use of blue and green copper compounds in paintings. *Studies in conservation*. 1994, 39, p.277-283.
 - ⁸ Scott, D. A. “Chapter 3 Chlorides and copper chloride” *Copper and Bronze in Art corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute, 2002, p.122-144. (p123)
 - ⁹ Scott, D. A. “Chapter 3 Chlorides and copper chloride” *Copper and Bronze in Art corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute, 2002, p.122-144. (p.124. ¶3-5)
 - ¹⁰ Eastaugh, Nicholas.; Walsh, Valentine.; Chaplin, Tracey.; Siddall, Ruth. “Atacamite” *Pigment Compendium: A dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. 2008, p.33. (p.33. ¶6-7)
 - ¹¹ Zuixiong, Li. “Deterioration and treatment of wall paintings in Grottoes along the silk road in China and related conservation efforts.” *Conservation of Ancient Sites on the Silk Road*. Agnew, Neville. (ed). Getty Publications, Los Angeles, 2010. p. 46-55.
 - ¹² Frondel, C. On paratacamite and some related copper chlorides. *Mineralogical magazine and journal of the mineralogical society*. 1950, 29, 208, p.34-45. (p.34 ¶15-16)
 - ¹³ Jambor, J. L.; Dutrizac, J. E.; Roberts, A. C.; Grice, J. D.; Szymanski, J. T. Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paratacamite and “Anarakite”. *The Canadian Mineralogist*. 1996, 34, p.61-72.

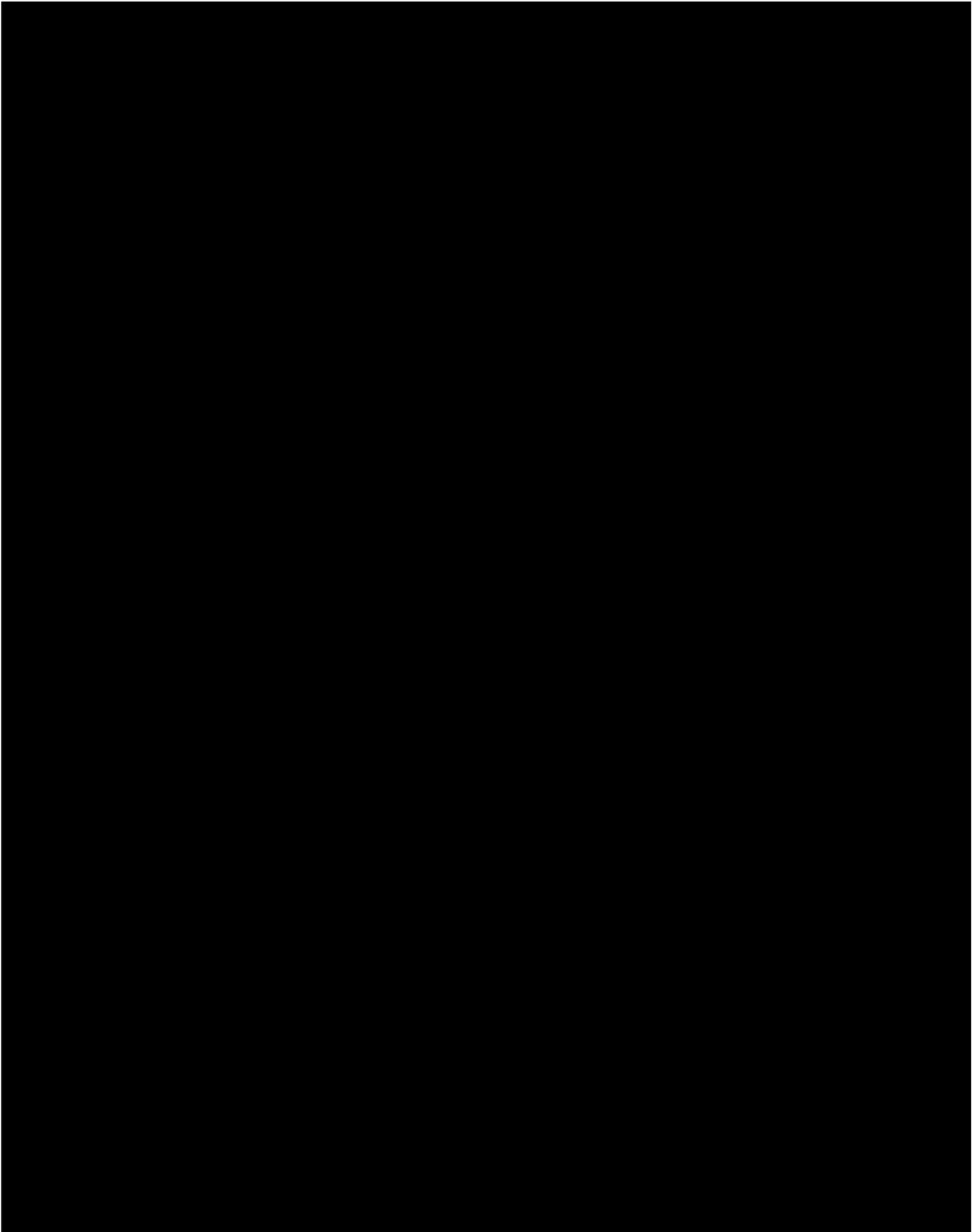
-
- ¹⁴ Grice, J.D.; Szymanski, J.T.; Jambor, J.L. The crystal structure of clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *The Canadian Mineralogist*. 1996, 34, p. 73-78.
- ¹⁵ Scott, D. A. "Chapter 3 Chlorides and copper chloride" *Copper and Bronze in Art corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute, 2002, p.122-144. (p.124)
- ¹⁶ Braithwaite, R. S. W.; Mereiter, K.; Paar, W. H.; Clark, A. M. Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the divination of paratacamite. *Mineralogical magazine*. 2004, 63, 3, p.527-539.
- ¹⁷ Eastaugh, Nicholas.; Walsh, Valentine.; Chaplin, Tracey.; Siddall, Ruth. "Botallackite" *Pigment Compendium: A dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. 2008, p. 65.
- ¹⁸ Egel, E.; Simon, S. Investigation of the painting materials in Zhongshan Grottoes (Shaanxi, China). *Heritage Science*. 2013, 1, 29, p.1-12.
- ¹⁹ Scott, D. A. "Chapter 3 Chlorides and copper chloride" *Copper and Bronze in Art corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute, 2002, p.122-144. (p.125 (18-21))
- ²⁰ Lopesino, Patricia.; Alcántara, Jenifer.; la Fuente, Daniel de.; Chico, Belén.; Jiménez, José Antonio.; Morcillo, Manuel. Corrosion of Copper in Unpolluted Chloride-Rich Atmospheres. *Metals*. 2018, 8, 866, p.1-19.
- ²¹ Hawthorne, F. C. Refinement of the crystal structure of botallackite. *Mineralogical magazine*. 1985, 49, p.87-89.
- ²² Malcherek, T.; Schlüter, J. Anatacamite from La Vendida mine, Sierra Gorda, Atacama desert, Chile: a triclinic polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. *N. Jb Miner. Abh.* 2010, 187, 3, p.307-312.
- ²³ Hålenius, U.; Hatert, F.; Pasero, M.; Mills, S. J. New minerals and nomenclature modifications approved in 2015. *Mineralogical Magazine*. 2015, 79(4), p. 941-947.
- ²⁴ Di Carlo, G.; Giuliani, C.; Riccucci, C.; Pascucci, M; Messiuna, E.; Fierro, G. Lavorgna, M.; Ingo, G. M. Artificial patina formation onto copper-based alloys: Chloride and sulphate induced corrosion process. *Applied surface science*. 2017, 421, p.120-127.
- ²⁵ Scott, D. A. "Chapter 3 Chlorides and copper chloride" *Copper and Bronze in Art corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute, 2002, p.122-144. (p.125 (1-5))
- ²⁶ Chu, Shaoyan.; Muller, Peter.; Nocera, Daniel. G.; Lee, Young. S. Hydrothermal growth of single crystals of the quantum magnets: Clinoatacamite, paratacamite, and herbertsmithite. *Applied physics letters*. 2011, 98, 092508.
- ²⁷ Engelbrekt, C.; Malcho, P.; Andersen, J.; Zhang, L.; Stahl, K.; Li, Bin.; Hu, Jun.; Zhang, Jingdong. Selective synthesis of clinoatacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ and tenorite CuO nanoparticles by pH control. *J Nanopart Res.* 2014, 16, 2562.
- ²⁸ Świącha, D.; Paluszkiewicz, C.; Piergies, N.; Piętab, E.; Lelek-Borkowska, U.; Kwiątek, W. Identification of corrosion products on Fe and Cu metals using spectroscopic methods. *Acta physical polonica A*. 2018, 133, p.286-288.
- ²⁹ Gettens, R. J.; Fitzhugh, E.W. "Azurite and Blue Verditer". *Artists' pigment, a handbook of their history and characteristics*, vol. 2. Roy. A. (ed). Oxford university press, New York, 1993. p.23-35.
- ³⁰ Bertolotti, G.; Bersani, D.; Lottici, P. P.; Alesiani, M; Malcherek, T.; Schlueter, J. Micro-Raman study of copper hydroxychlorides and other corrosion products of bronze samples mimicking archaeological coins. *Anal Bioanal Chem.* 2012, 402, p.1451-1457.

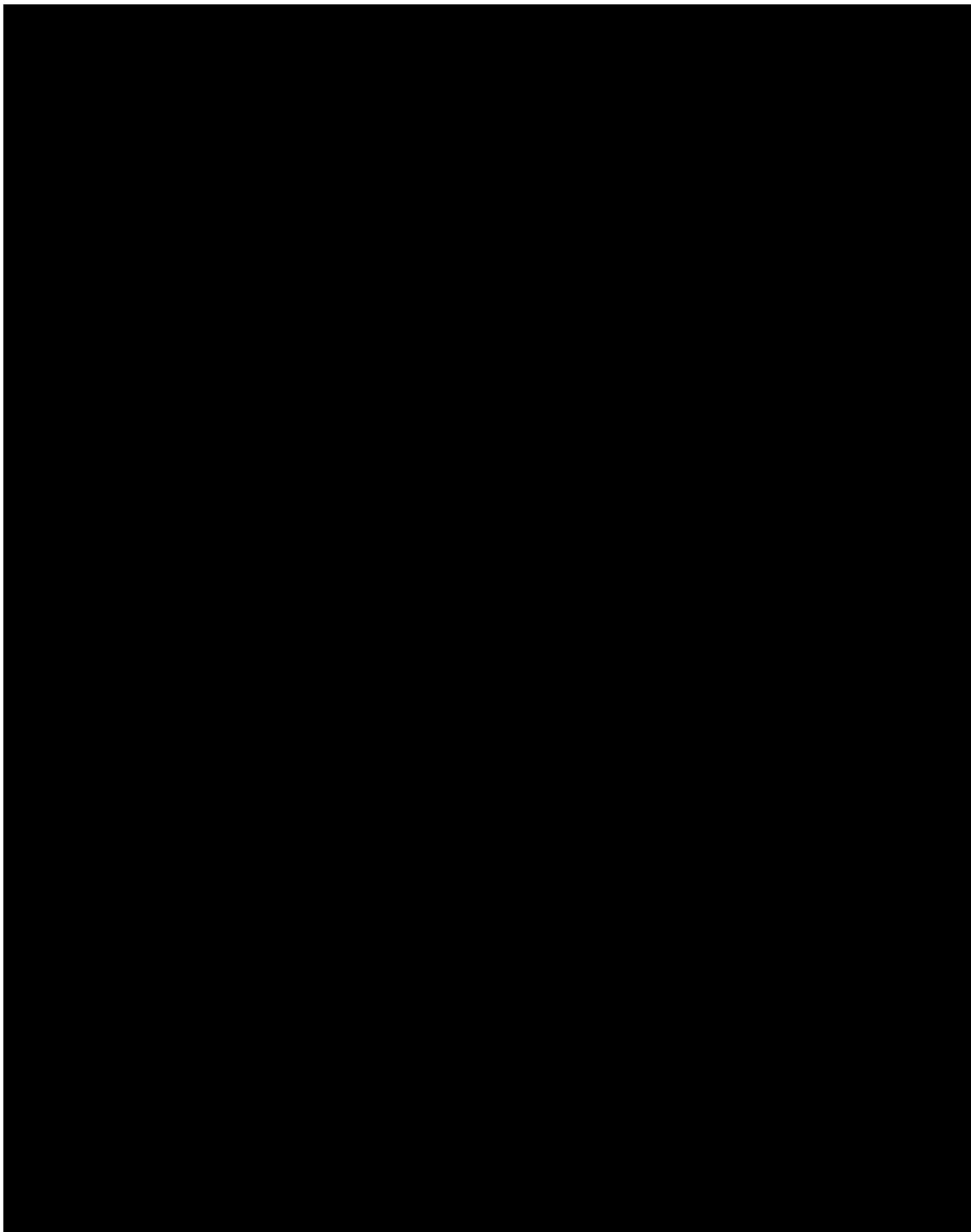
第3章

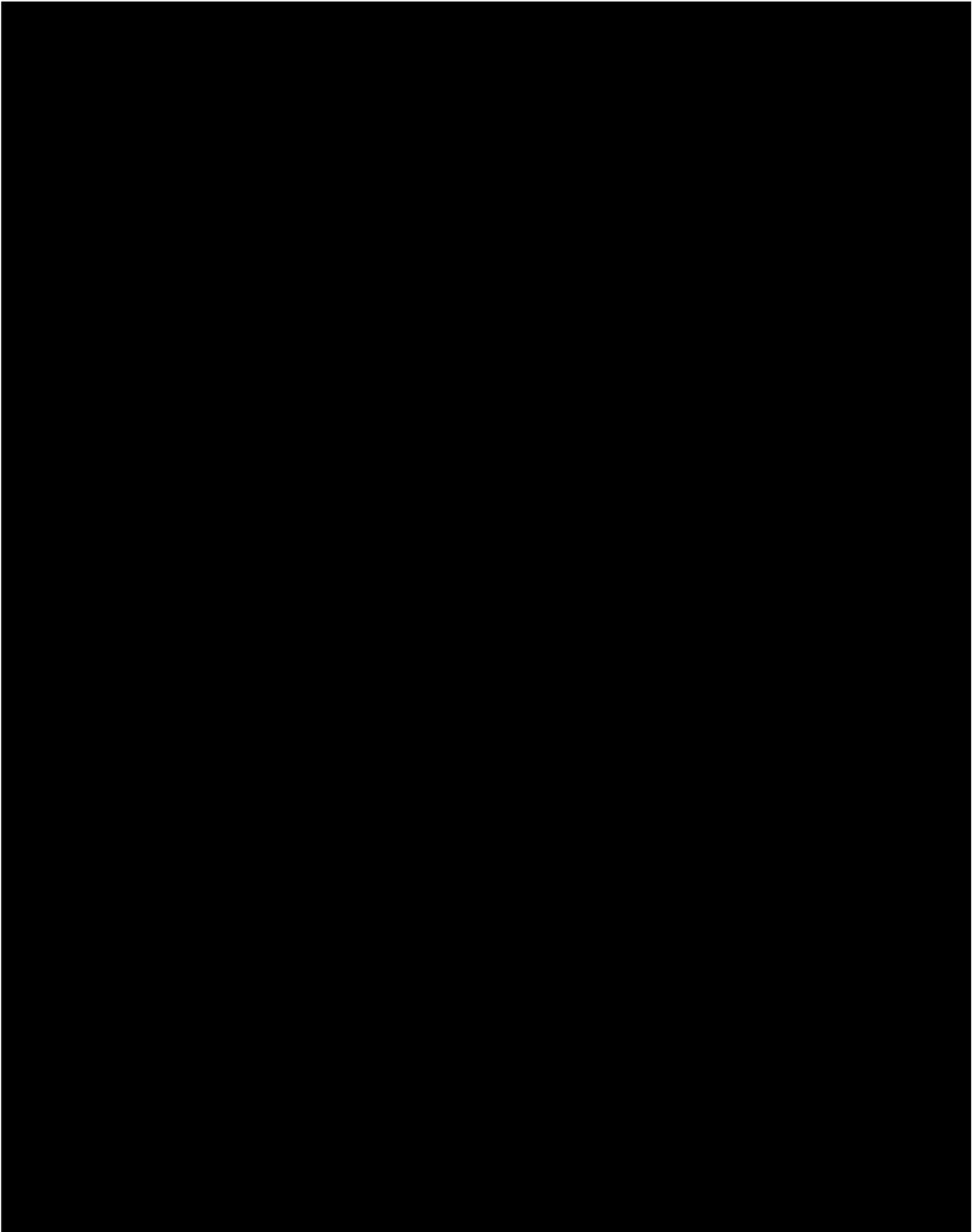
顔料粒子に着目したアズライトの緑色化

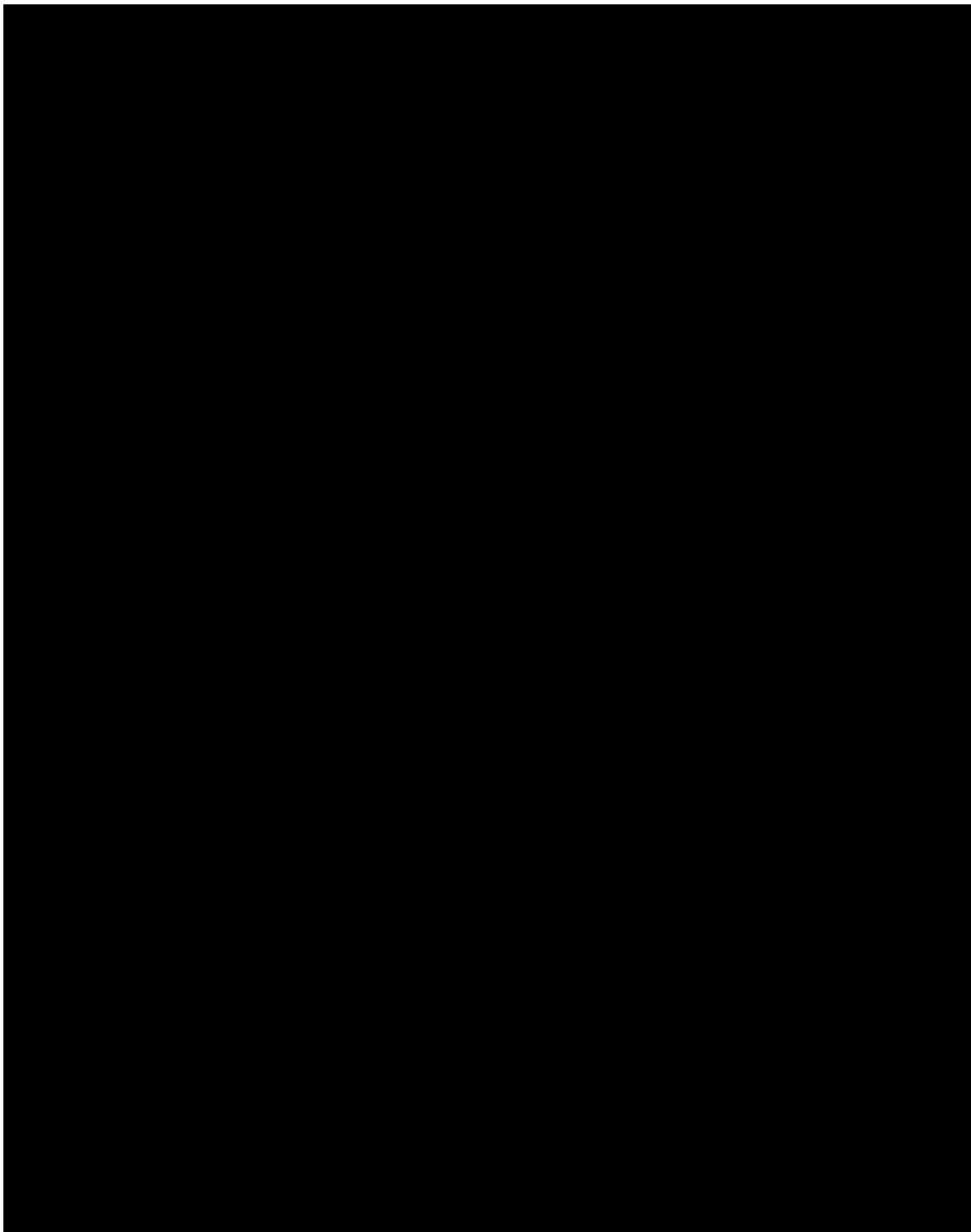


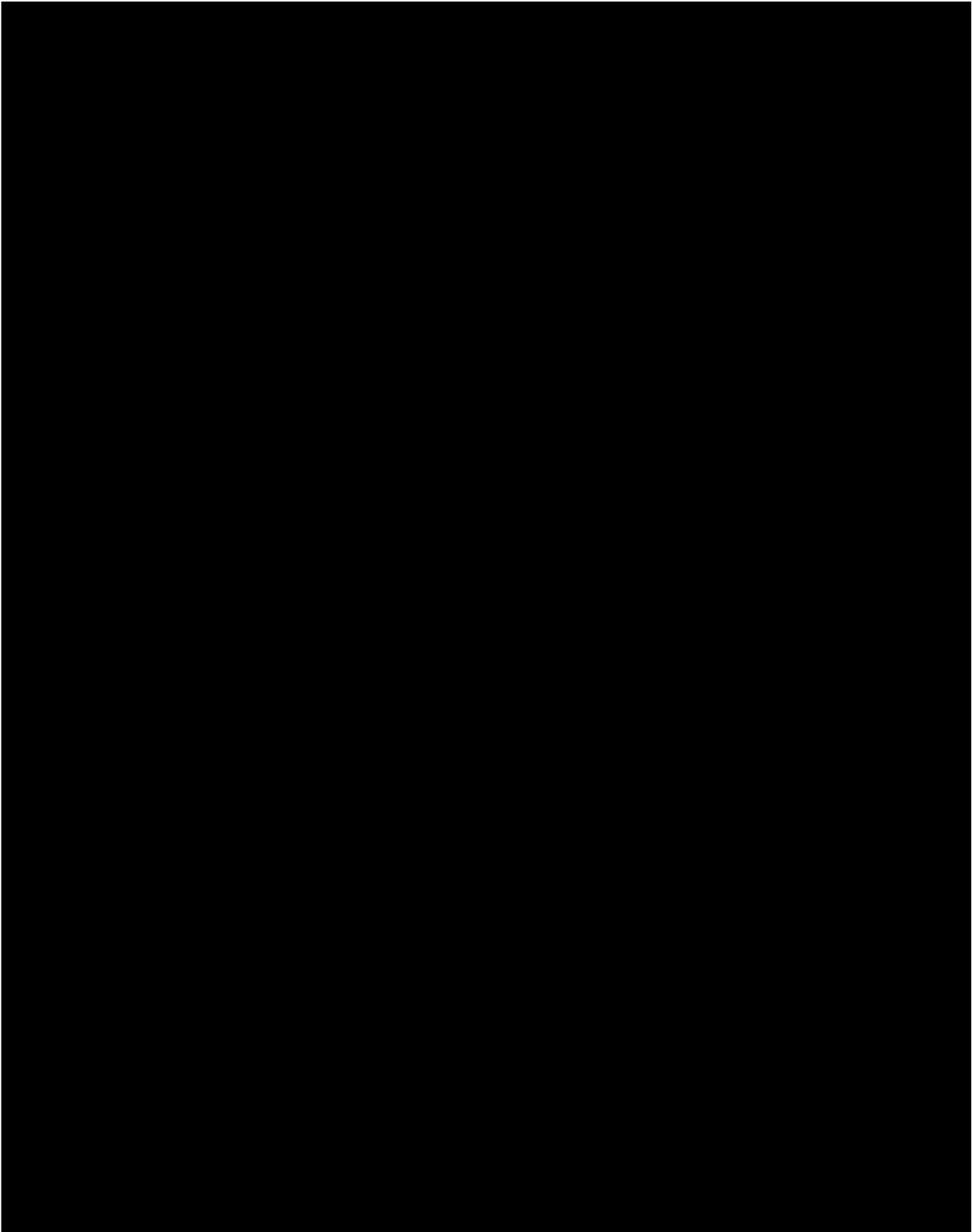


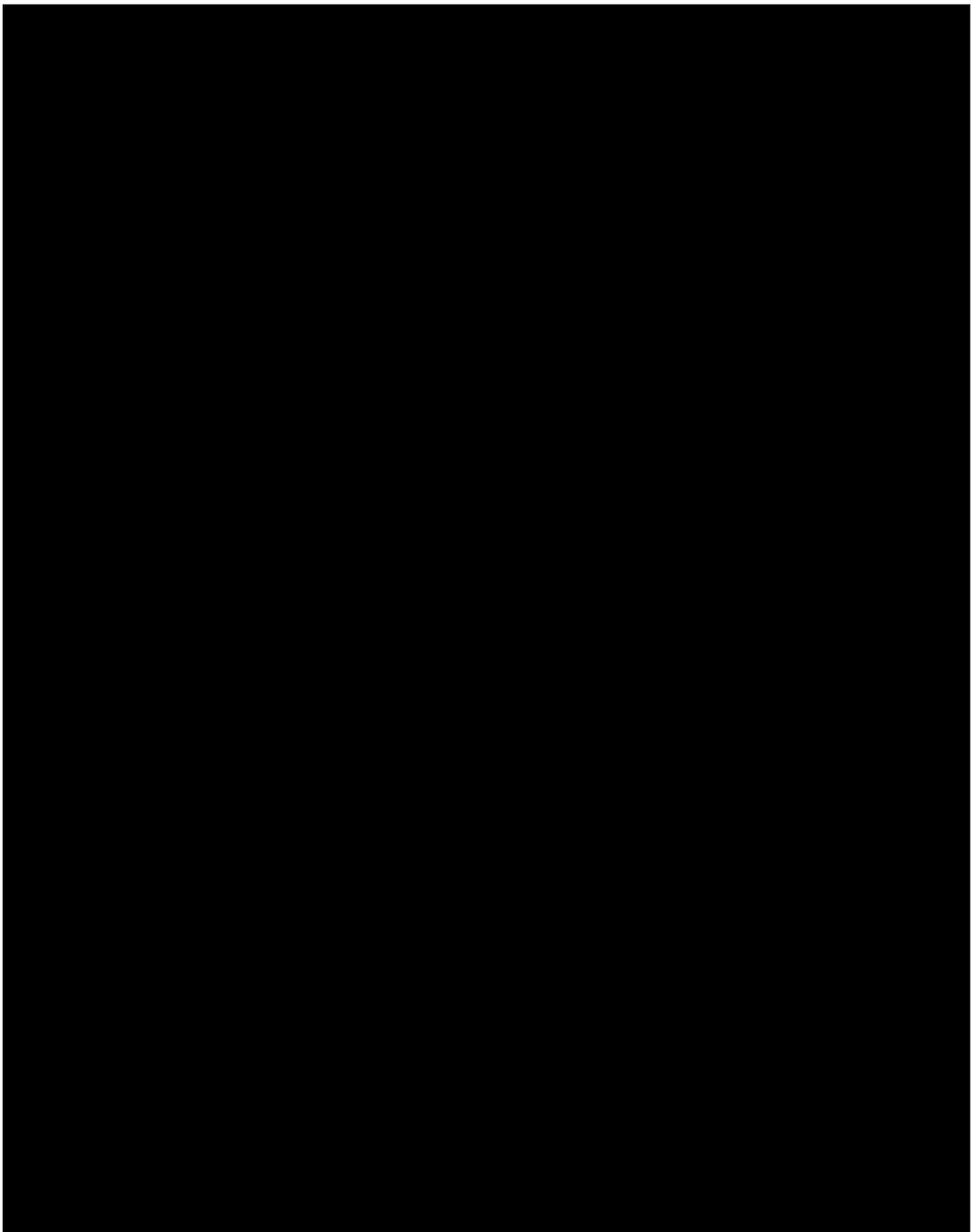


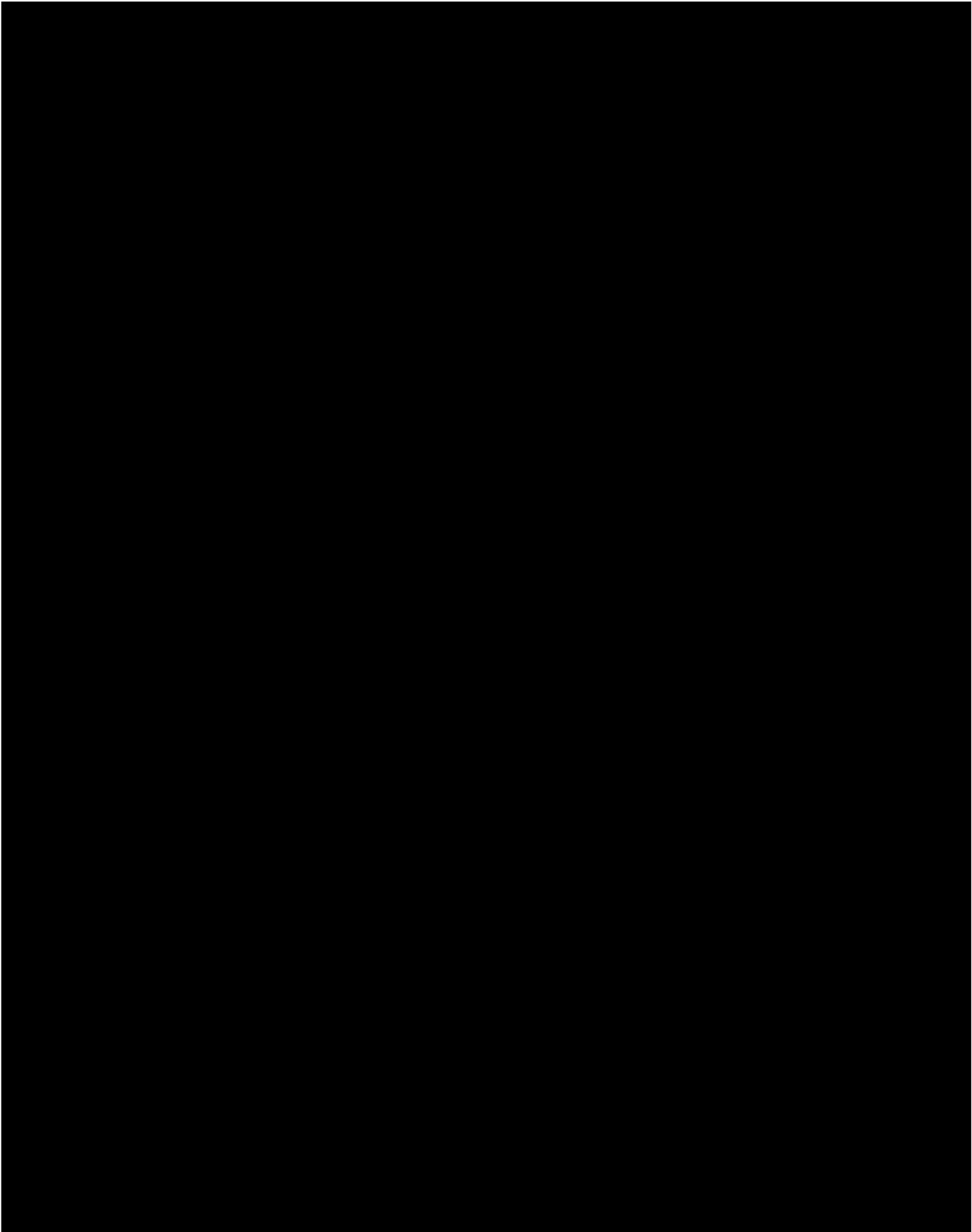


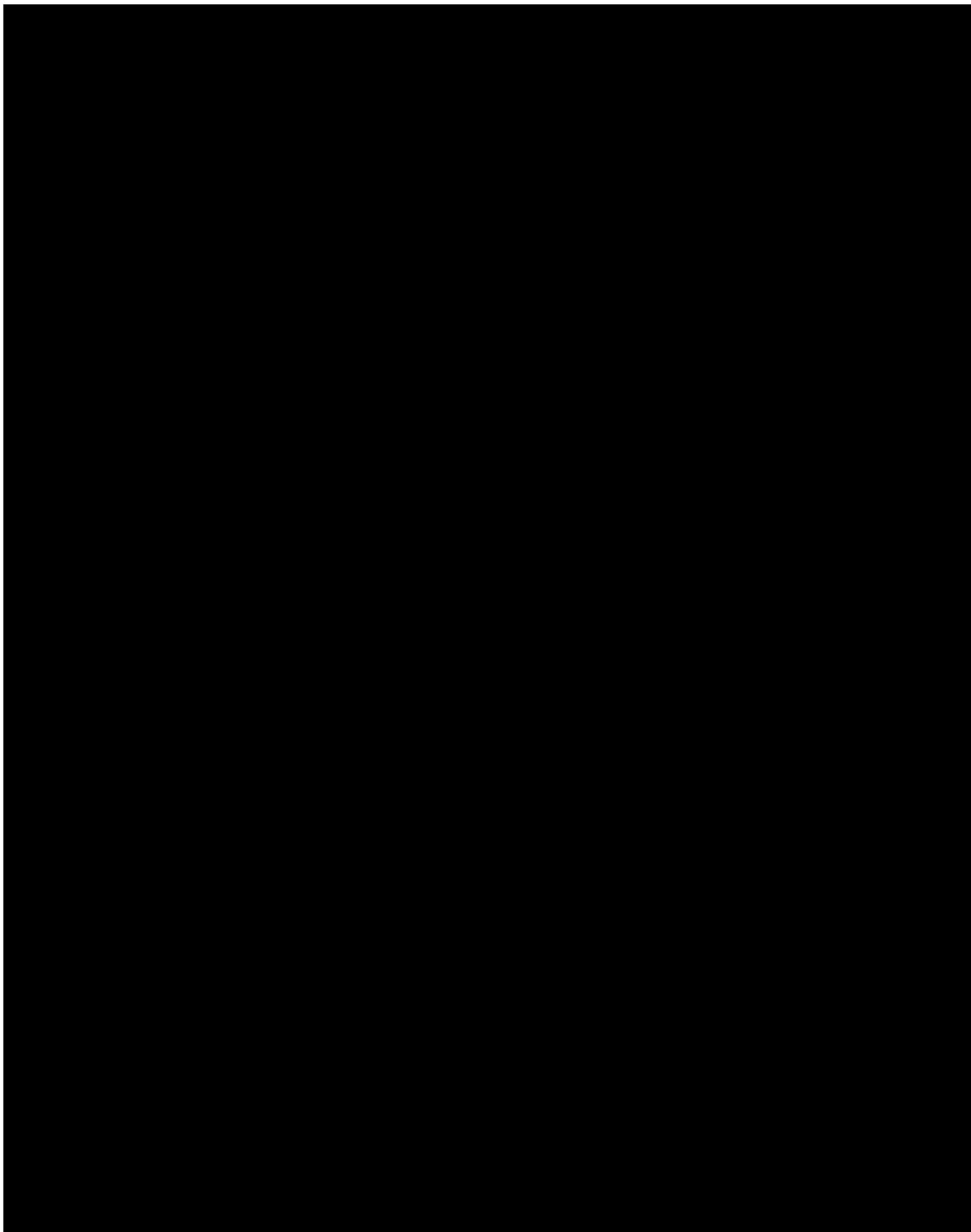


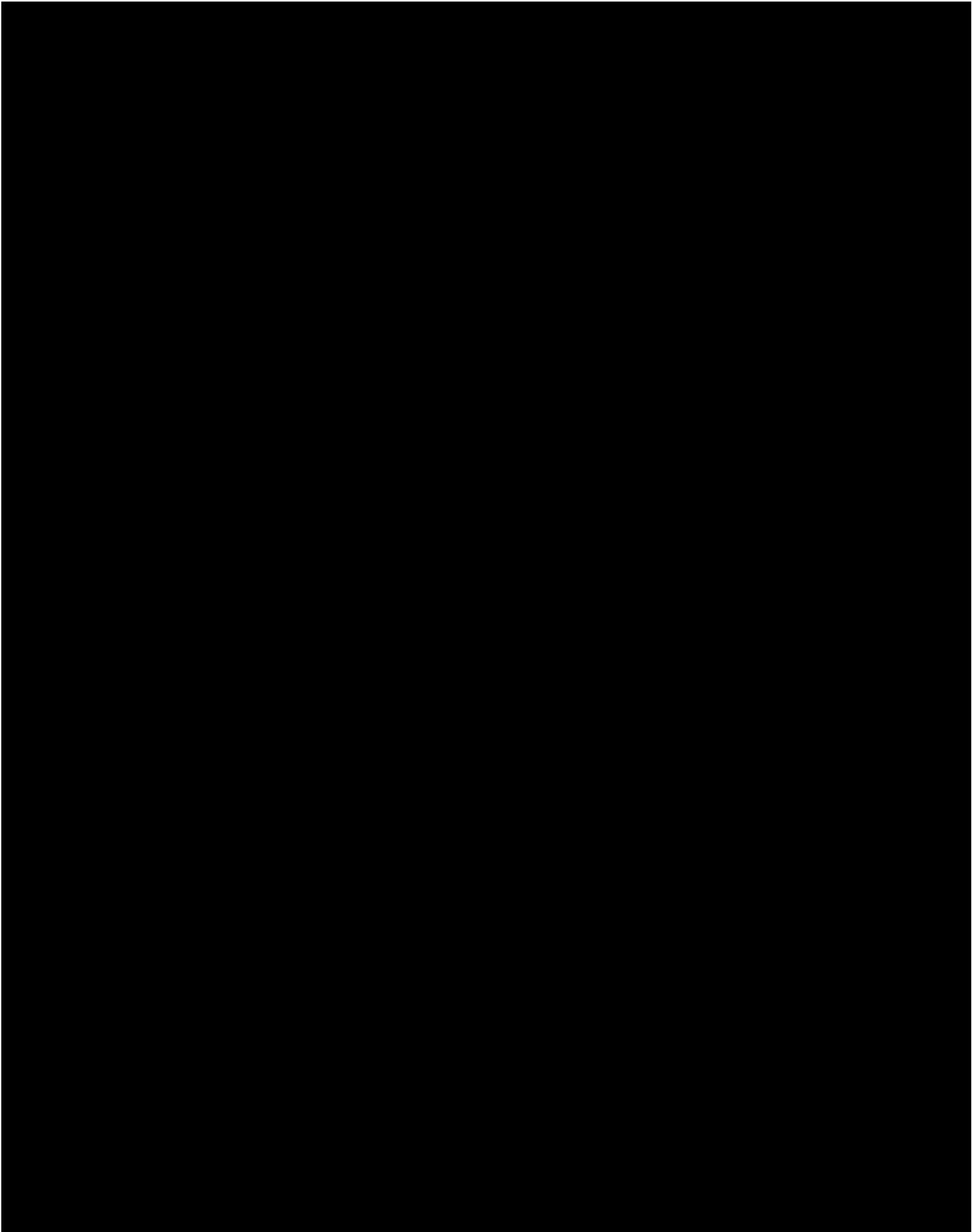


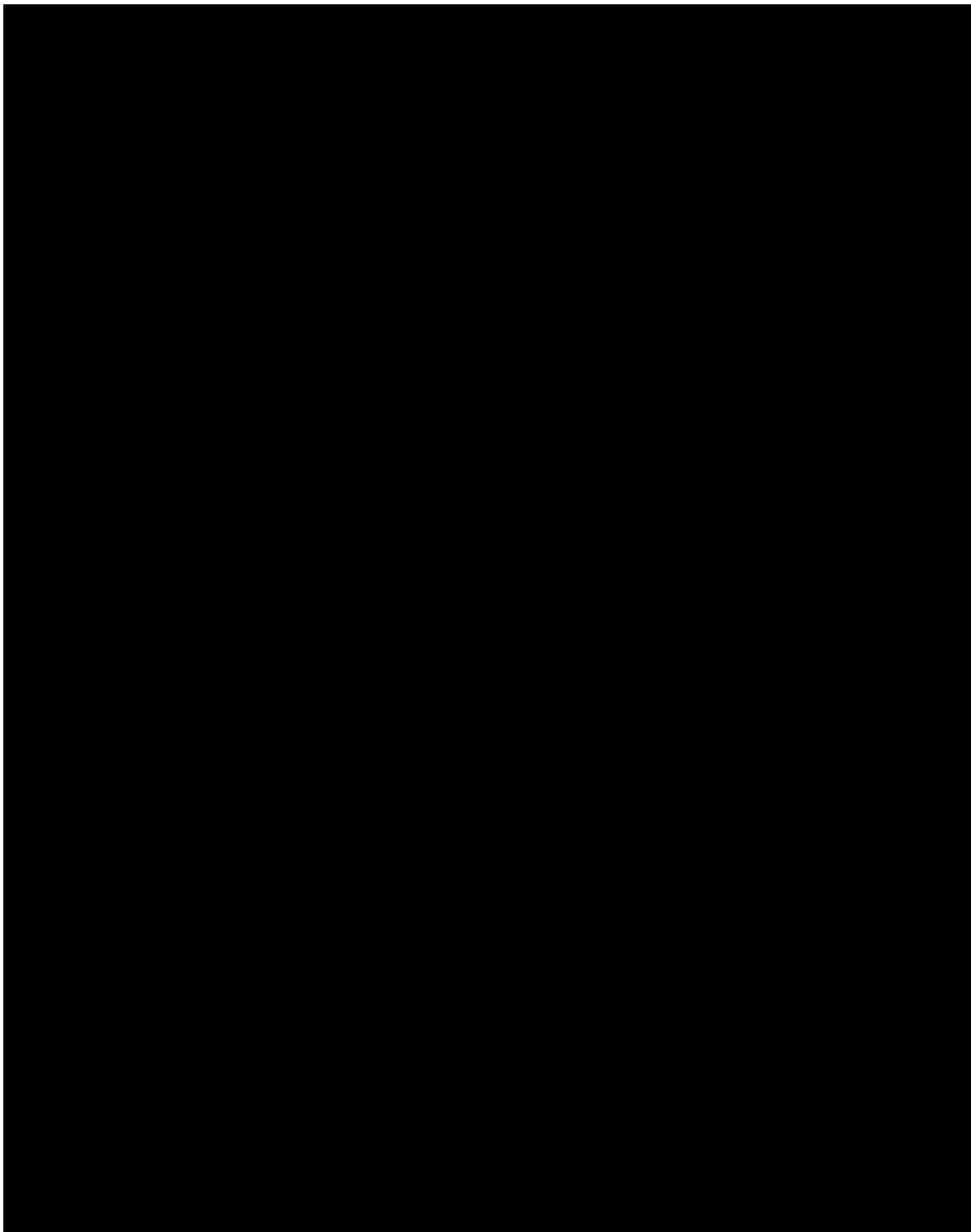


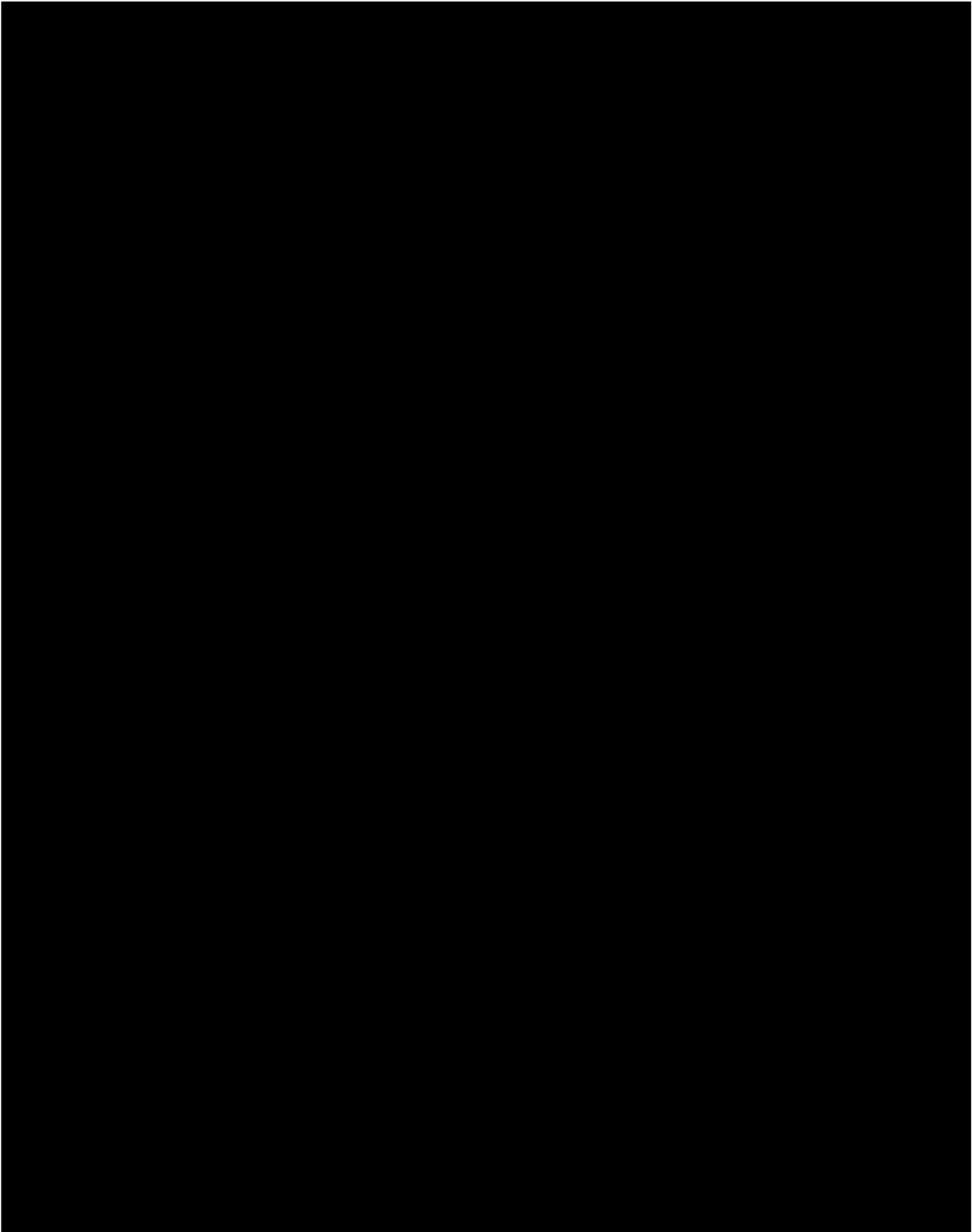


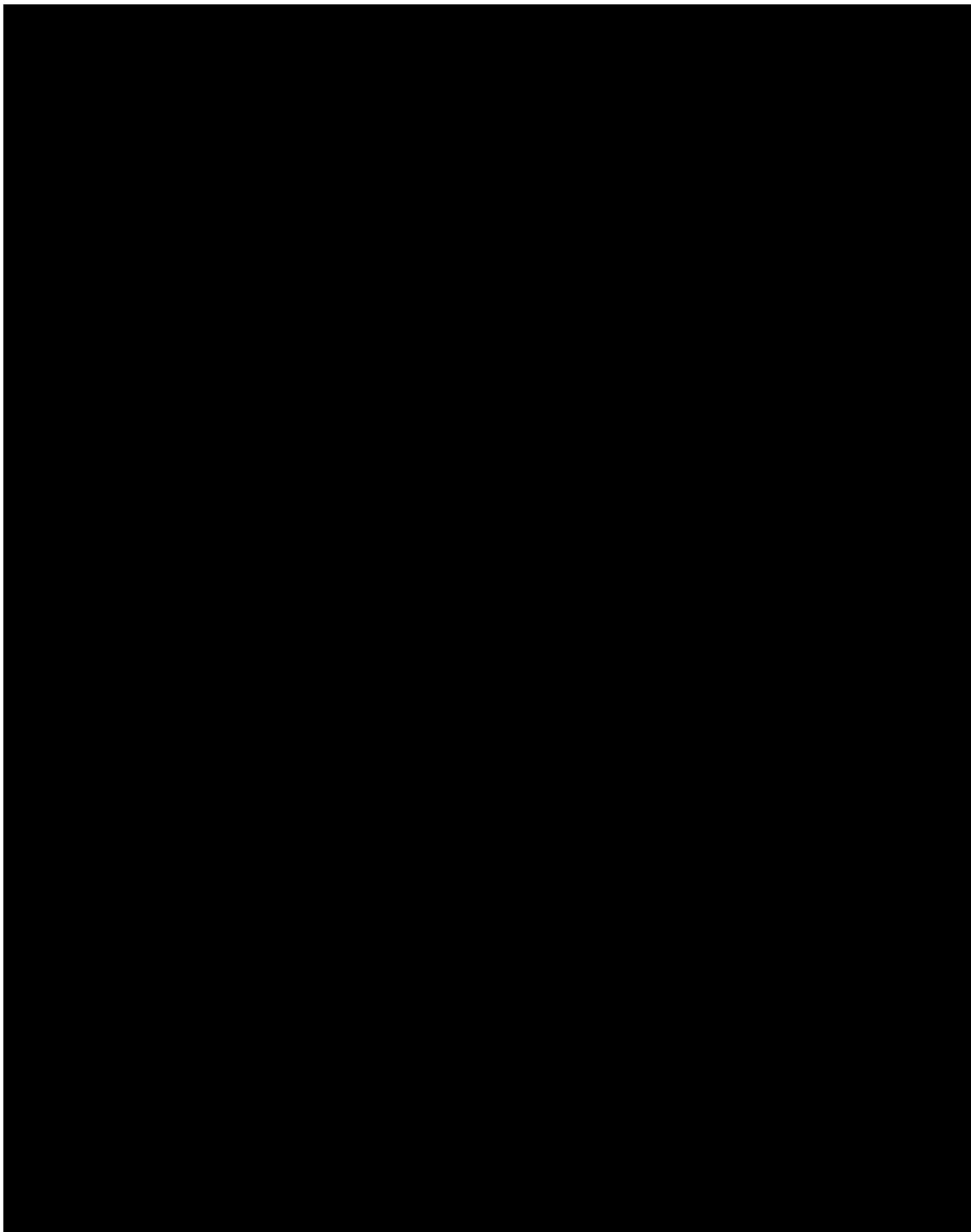


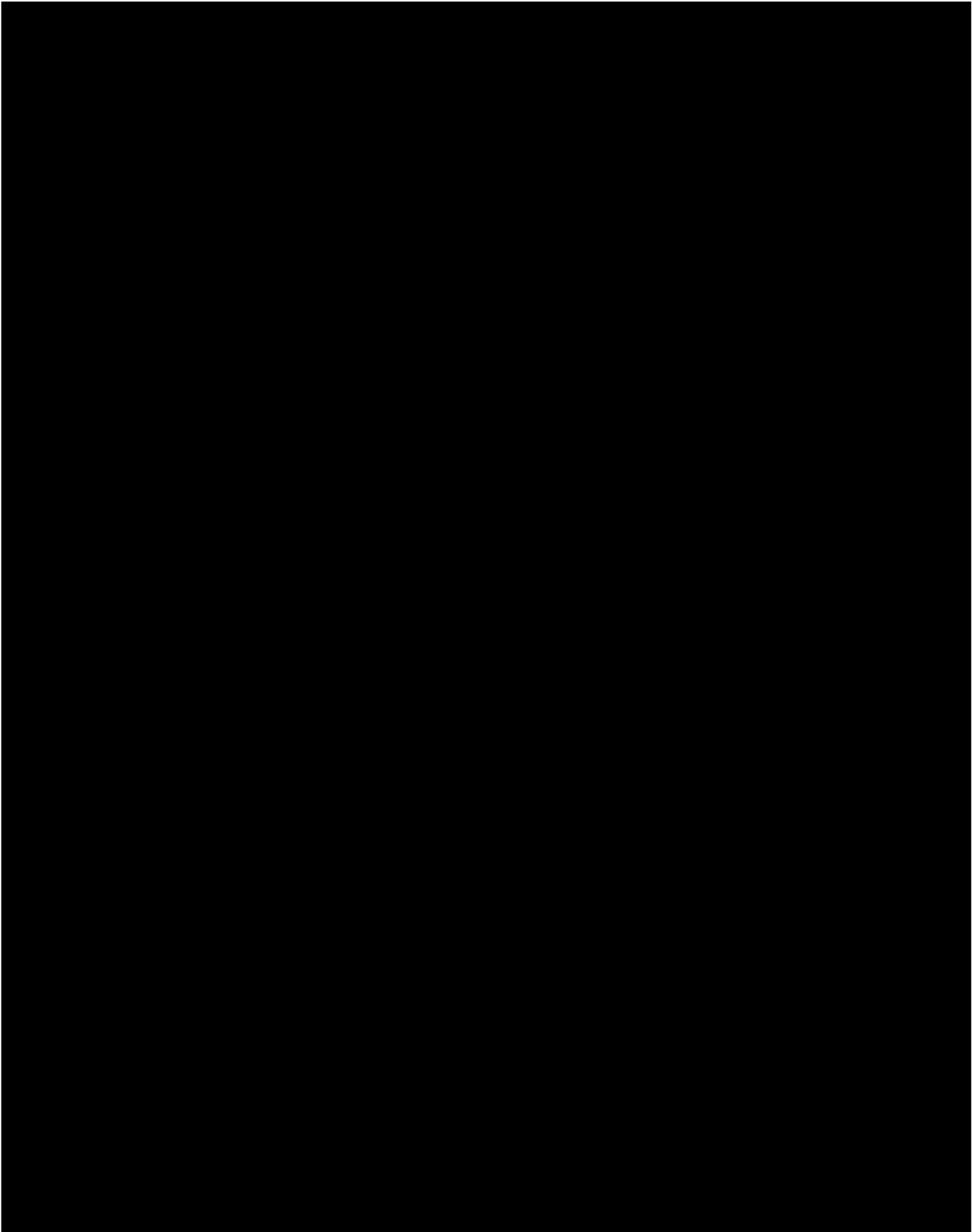


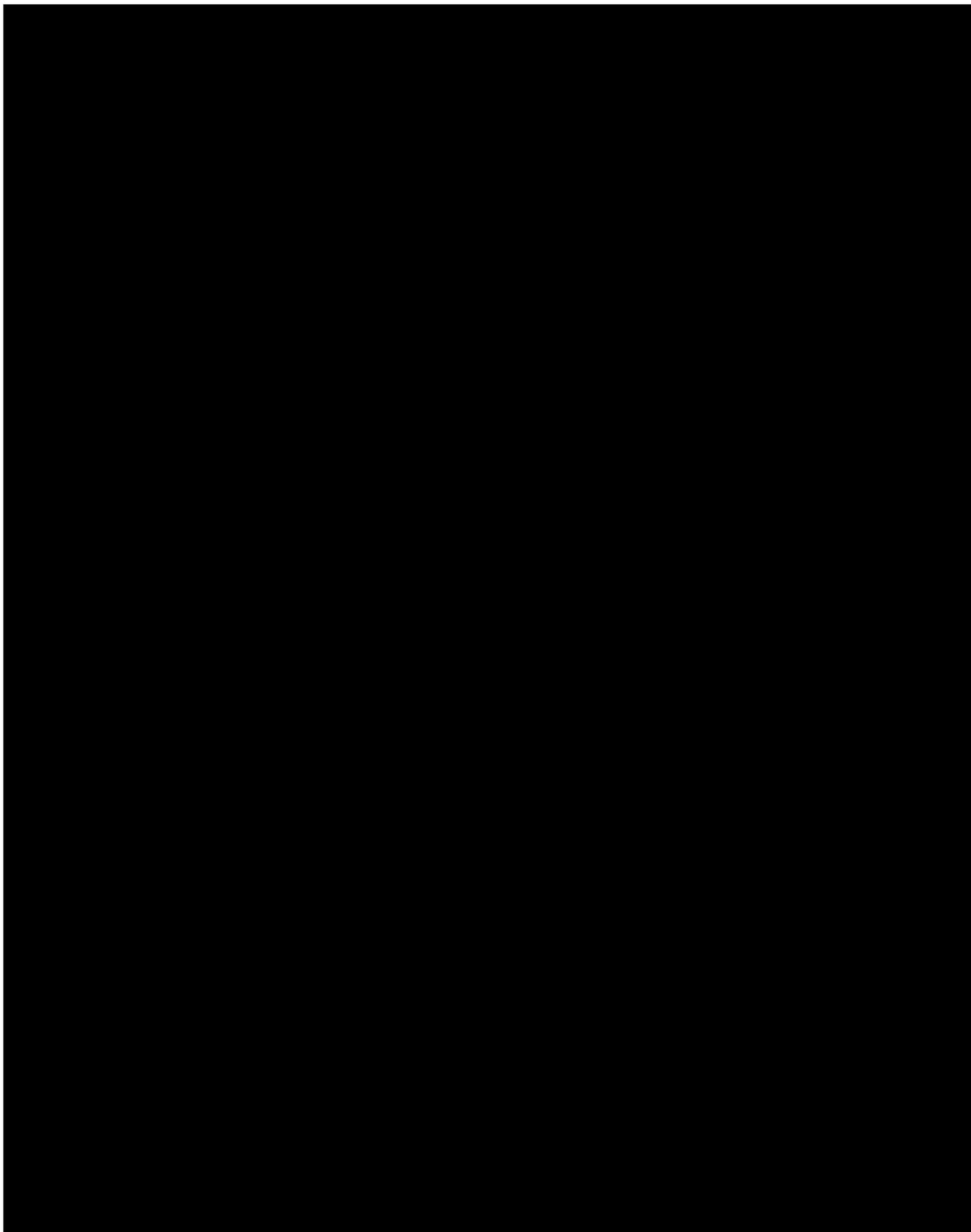


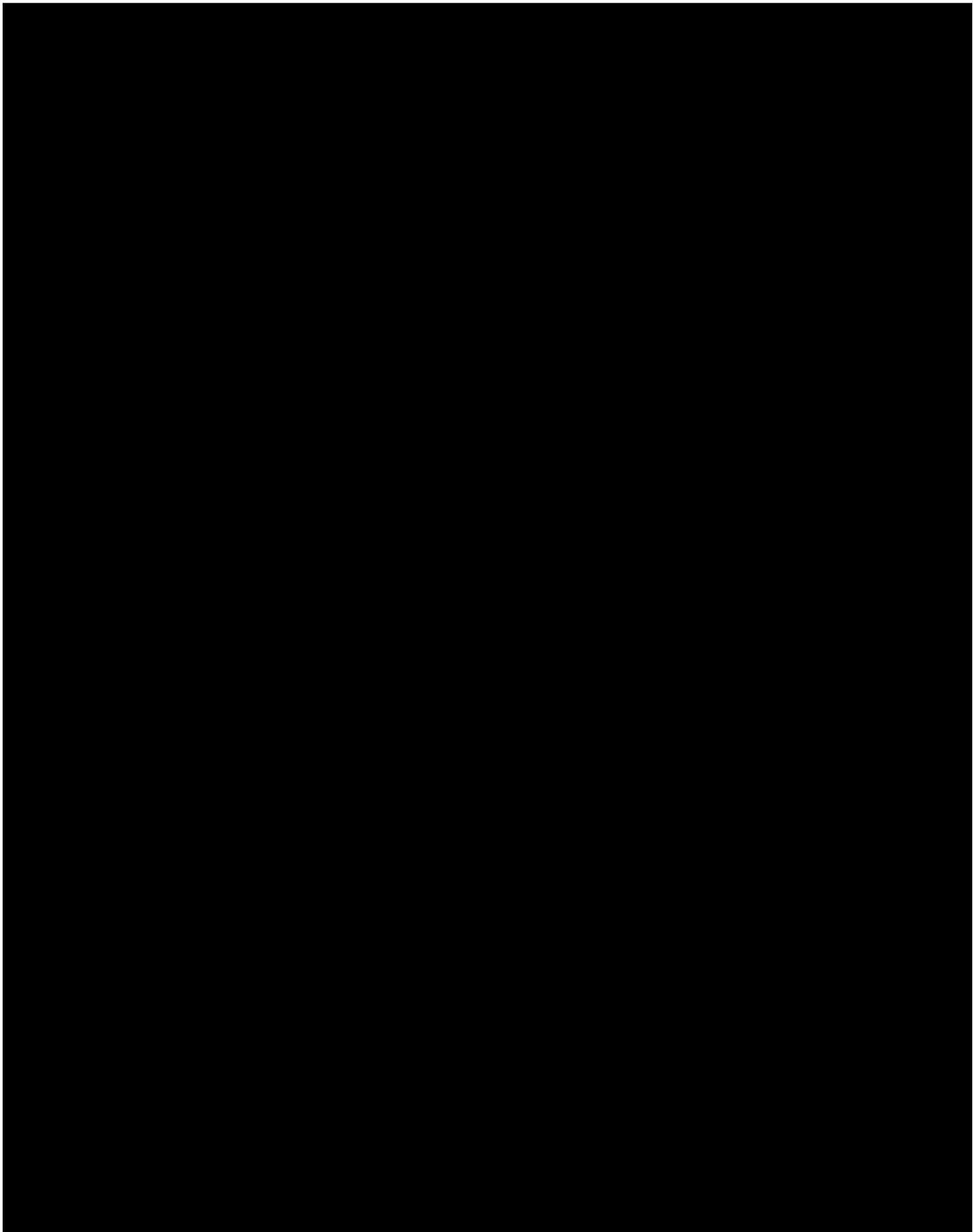












引用文献(第3章)

- ¹ Gettens, R. J.; Stout, G. L. A Monument of Byzantine wall painting –the Method of Construction. *Studies in Conservation*.1958, 3, p.107-119.
- ² Dei, L; Ahle, A; Baglioni, P; Dini, D; Ferroni, E. Green degradation products of azurite in wall paintings: identification and conservation treatment. *Studies in Conservation*. 1998, 43, p.80-88.
- ³ Damiani, D; Gliozzo, E; Turbanti Memmi, I. The ‘Madonna and Child Enthroned with Saints’ of Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy): Raman microspectroscopy and SEM-EDS characterisation of the pigments. *Archaeol Anthropol Sci*. 2014, 6, p363-371.
- ⁴ Cavallo, Giovanni. Altaration of azurite into paratacamite at the St. Alessandro Church (Lasnigo, Italy). *Conservar Patrimonio*. 2009, 9, p.5-11.
- ⁵ Švarcová, Silvie; Hradil, David; Hradilová, Janka; Kočí, Eva; Bezdička, Petr. Micro-analytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals, *Anal Bioanal Chem*. 2009, 395, p.2037-2050.
- ⁶ Kotulanová, E; Schweigstillová, J; Švarcová, S; Hradil, D; Bezdička, P; Grygar, T. Wall Painting Damage by Salts: Causes and Mechanisms. *Acta Research Reports*. 2009, 18, p.27-31.
- ⁷ Gettens, R. J.; Fitzhugh, E.W. “Azurite and Blue Verditer”. *Artists' pigment, a handbook of their history and characteristics*, vol. 2. Roy. A. (ed). Oxford university press, New York, 1993. p.23-35.
- ⁸ Gueli, Anna M.; Bonfiglio, Guido; Pasquale, Stefania; Troja, Sebastiano O. Effect of Particle Size on Pigments Colour. *Article in Color Research & Application*. 2016, June, p.1-8.
- ⁹ Cardell, Carlina; Herrera, Agustin; Guerra, Isabel; Navas, Natalia; Simon, Luis Rodriguez; Elert, Kerstin. Pigment-size effect on the physico-chemical behavior of azurite-tempera dosimeter upon natural and accelerated photo aging. *Dyes and pigments*. 2017, 141, p.53-65.
- ¹⁰ 梅沢修. “EBSD の原理と自動マッピングに潜むエラー因子” 身近な分析技術ブラックボックス化に潜む落とし穴. *日本金属学会*. 2005, p4,1-4,8.
- ¹¹ Gambirasi, A; Peruzzo, L; Bianchin, S; Favaro, M. Electron Backscatter Diffraction in Conservation Science: Phase Identification of Pigments in Paint Layers. *Microscopy and Microanalysis*. 2013, 19, p921-928.
- ¹² Engelbrekt, Christian.; Malcho, Phillip.; Andersen, Jonas.; Zhang, Lijuan.; Stahl, Kenny.; Li, Bin.; Hu, Jun.; Zhang, Jingdong. Selective synthesis of clinoatacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ and tenorite CuO nanoparticles by pH control. *J Nanopart Res*. 2014, 16, 2562.
- ¹³ 北田正弘; 田淵俊夫; 山本未果; 宮廻正明; 服部さやか. 日本画に使われる群青 (アズライト) の光学的性質と焼きによる変化. *東京藝術大学美術学部紀要*. 2001, 36, p.5-43.
- ¹⁴ Aru, Mariafrancesca; Burgio, Lucia; Rumsey, S. Michael. Mineral impurities in azurite pigments: artistic or natural selection? *J. Raman Spectrosc*. 2014, 45, p.1013-1018.
- ¹⁵ Ojima, J. Determining of Crystalline Silica in Respirable Dust Samples by Infrared Spectrophotometry in the Presence of Interferences. *Journal of occupational health*. 2003, 45, p94-103.
- ¹⁶ Martens, Wayne N; Frost, Ray L; Williams, Peter. Raman and infrared spectroscopic study of the basic copper chloride minerals: implications for the study of the copper and brass corrosion and "bronze disease". *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, 2003, 178(2), p.197-215.
- ¹⁷ Jambor, J. L.; Dutrizac, J. E.; Roberts, A. C.; Grice, J. D.; Szymanski, J. T. Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paratacamite and “Anarakite”. *The Canadian Mineralogist*. 1996, 34, p.61-72.

-
- 18 紺野昇; 利安義雄. 反応速度に対する反応物の粒径の影響. 化学と教育. 1994, 42, 11, p.771-772.
- 19 金井拓人; 森山功二郎; 向吉秀樹; 高木秀雄. 岩石薄片の SEM-EBSD 分析における試料前処理条件の紹介:石英および方解石の例. 地質学雑誌. 2015, 121, 11, p.421-427.
- 20 鈴木清一. EBSP 法の基礎原理と活用法 (1). 顕微鏡. 2004, 39(2), p.121-124.

第4章 模擬試料におけるアズライトの緑色化

1. 緒言

壁画におけるアズライトの緑色化には、1958年の Gettens らの報告¹⁾を初期の事例とし、現在に至るまで多くの報告例²⁾³⁾があげられる。しかしながら、その多くが実物壁画において化学分析を行った事例報告に留まっている。また、1998年の Dei らの報告⁴⁾では、壁画を模した試料を用いて、塩化ナトリウム〔NaCl〕水溶液に浸漬させる実験も行われたが、これは緑色化現象を検討するために行われたものではなく、地下水・洪水によって被害を受けて緑色化した壁画の描画層に、パック法^{注1)}を用いた保存修復処置が適用できるか検討したものであった。このように、緑色化の報告事例が増えていくなか、緑色化が生じた壁画の具体的な保存・修復処置方法を検討する上で、緑色化の詳細が不明瞭であることは重大な問題である。

上記の課題を踏まえて前章では、アズライトの緑色化に関して基礎情報を得るために、アズライトを NaCl 水溶液に浸す顔料浸漬実験を行った。しかしながら、この劣化現象は壁画で起こるため、壁画を想定した検討もまた必要不可欠である。

そこで本章では、壁画を模した試料を作製し、壁体部分のみを NaCl 水溶液に浸漬する実験を行い、壁画表面における緑色化の機構の検討を行った。

2. 実験方法

緑色化の原因と考えられる塩化物イオンを含む塩化ナトリウム〔NaCl〕を用い、壁画を模した試料を NaCl 水溶液に浸す模擬試料浸漬実験を行った。

模擬試料は、緑色化事例が多く報告されるルネサンス期のフレスコ壁画を想定して作製した。**Fig. 4-1** に模擬試料と実験風景の写真を示す。支持体は煉瓦^{注2)} (45×50×28 mm)、下地は2層構造で下層のアリッチョ (下塗り漆喰) は消石灰^{注3)}と川砂^{注4)}を体積比 1:3 の

注1) 炭酸アンモニウム〔(NH₄)₂CO₃〕の飽和溶液に水酸化バリウム〔Ba(OH)₂〕を付随させハップ材として壁画表面に用いる保存修復処置。壁画の劣化現象の一つに、下地の炭酸カルシウム〔CaCO₃〕と周辺環境に由来する硫化物が反応して硫酸カルシウム二水和物〔CaSO₄・2H₂O〕を生じ、色彩の透明感の喪失、絵画層の亀裂に至る例が知られているが、パック法はこの硫酸塩化した壁画の保存修復において最も効果的であるといわれる。しかし、用いる薬剤が強いアルカリ性を示すため、Cu や Pb を含む顔料が使用された箇所には適用できない。

注2) 株式会社石原 (愛知県高浜市) エスブリックミニペーパーレッド

注3) 東洋礬業株式会社 (栃木県佐野市) 高級消石灰

注4) 株式会社こうじや (茨城県ひたちなか市) 川砂

割合で、描画層のイントナコ（上塗り漆喰）は1：2で混合し、蒸留水を加え、それぞれ約10 mm, 5 mmの厚さに塗布した。下地塗布後は1ヶ月以上乾燥させたのち、アズライトをセッコ技法（媒材：卵黄）で塗布した。なお、テンペラ画におけるアズライトは比較的安定していると考えられ⁵⁾、顔料そのものが他の化合物に変化するような事例は殆どない。また、描画層が変色したとしても、その殆どが媒材由来の色変化であると報告される例が多く⁶⁾、卵黄そのものからのCl⁻供給があるとは考えにくい。

顔料は、第3章の顔料浸漬実験と比較するために、それと同じ日本画岩絵具の天然岩群青の11番(平均粒径^{注5)}:約24 μm), 13番(約12 μm), 白番(約8 μm)を用いた。また比較的粒径が大きい顔料としてイタリアで壁画制作などにも用いられる、ZECCHI(イタリア)製アズライト(平均粒径:約80 μm)も参考に使用した。以上4種類の顔料を、1つの模擬試料に対し2種類ずつ、番手ごとに約10×30 mmの範囲で、おおよそ同重量の顔料を塗布した。

作製した試料は、NaCl水溶液に浸漬させた。なお、模擬試料は、顔料塗布面にほぼ等しくCl⁻が供給されるように顔料塗布面を水平にし、下の煉瓦層のみをNaCl水溶液に浸漬して検討を行った。この際、水溶液の濃度が浸漬期間中に大きく変わらないように、試料表面のみが露出するように加工したケースに入れ、溶液の水位は煉瓦の半分程度とした(Fig. 4-1)。NaCl水溶液濃度は、自然環境で生じうる塩分濃度を想定して、地下水程度の濃度0.2 mol/L, 海水程度の0.6 mol/L, また、高濃度条件として海水の3倍の濃度の1.8 mol/Lを調製した。これらの浸漬溶液は、週に1回、塩分濃度計(AUTOUTLET製, 塩分屈折計)で濃度を確認し、およそ3週間に1回の頻度で交換した。浸漬期間は、10週, 20週間とし、参照として蒸留水のみ浸漬する条件も行った。

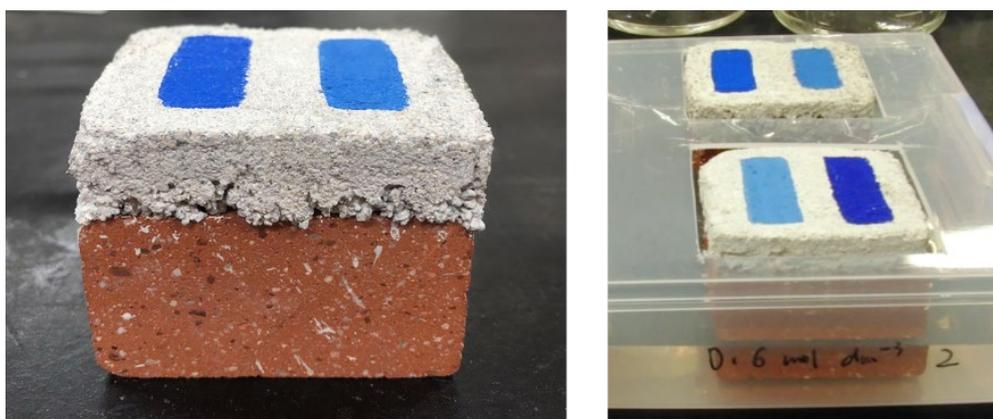


Fig. 4-1 模擬試料と模擬試料浸漬実験の様子

^{注5} 顔料粒径の測定方法は、第3章3.4と同じ。

3. 評価方法

3.1. 試料の観察

実験前後の試料の色や形状等を観察するため、デジタル顕微鏡 (VHX-500F, KEYENCE 製) および、走査型電子顕微鏡 (SEM) (S2460-N, HITACHI 製, 加速電圧 15 kV, フィラメント電流 75 μ A, 真空度 10 Pa, WD20) を使用した。なお, SEM 観察において, 試料に蒸着は行わなかった。

3.2. 色の評価

色評価には, 小型ファイバーマルチチャンネル分光器 (USB2000+, Ocean Optics 製, 測定径 ϕ 2 mm, HL-2000 タングステンハロゲン光源, 光ファイバープローブ) を用いた可視反射分光法 (FORS) を行った。また, 試料写真取得のために, デジタル一眼レフカメラ (Canon 製 EOS-Kiss X8i) にて撮影を行った。

3.3. 劣化生成物の組成分析

結晶相の同定には, X 線回折分析 (XRD) を用いた。模擬試料は, 大型試料ステージを持つ X 線回折装置 (MultiFlex, リガク製, Cu 管球, 加速電圧 40 kV, 管電流 50 mA, 走査範囲 $2\theta=5^{\circ}$ - 80°) を用いて非破壊で測定した後, 模擬試料から顔料片を採取して, より感度の高い半導体検出器を持つ多目的 X 線回折装置 (ULTIMAIII, リガク製, Cu 管球, 加速電圧 40 kV, 管電流 50 mA, 走査範囲 $2\theta=5^{\circ}$ - 80° , サンプリング幅 0.010° , スキャンスピード 0.5°) で分析を行った。得られた回折パターンには加重平均による平滑化と, Sonneveld-Visser 法でバックグラウンド処理を行った。

3.4. 模擬試料の断面分析

模擬試料における緑色化過程を検討するために, 採取した顔料片をポリエステル樹脂に包埋し, クロスセクションを作製した。3.1.に示した試料の観察に加えて, 試料断面における元素濃度分布を確認するために SEM に付属するエネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDS) (HITACHI 製 S2460-N, EDS 検出器: HORIBA 製 E-MAXENERGY) により, 元素マッピング (加速電圧 15 kV, フィラメント電流 75 μ A, WD20, 真空度 10 Pa) を行った。この際, 試料に導電物質の蒸着は行わなかった。

クロスセクションにおける化合物の同定には, フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) (Nicolet iZ10, Thermo Fisher Scientific 製) を用い, 顕微反射法 (分解能 4 cm^{-1} , 波数範囲 4000 - 675 cm^{-1} , スキャン回数 128) により測定した。得られた赤外反射スペクトルは, Kramers-Kronig 変換 (K-K 変換) を行った後に解析に用いた。

Fig. 4-2(b) に示す XRD パターンからは、模擬試料の材料に含まれる藍銅鉱 (Azurite $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ (ICDD (The International Centre for Diffraction Data) による PDF (Powder Diffraction File) 番号: 01-070-1759), カルサイト (Calcite $[\text{CaCO}_3]$ PDF: 01-072-1937), 石英 (Quartz $[\text{SiO}_2]$ PDF: 01-086-1560) 以外に緑色化生成物のパラタカマイイト (Paratacamite $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ PDF: 01-087-0679) が検出された。以上より、緑色への色変化が確認された箇所からは、緑色化生成物が検出され、模擬試料においても緑色化が生じたことを確認した。

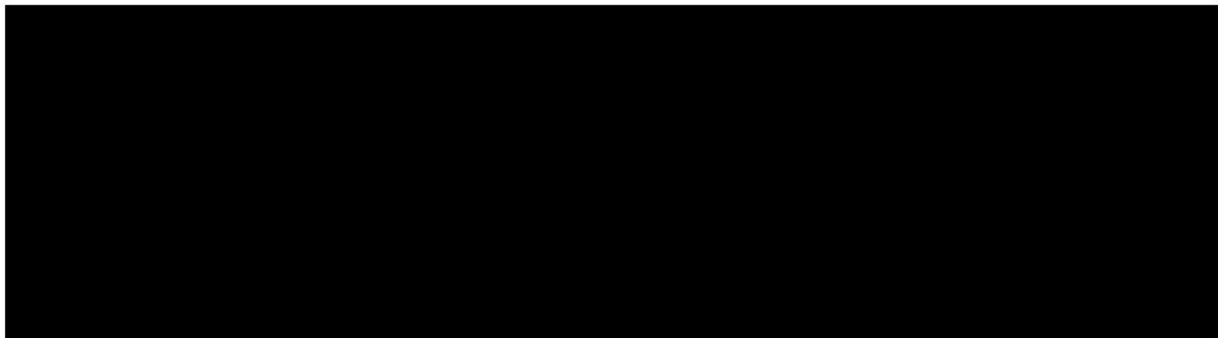


Table 4-1 XRD による模擬試料実験における緑色化生成物の検出結果

Experimental period: 10 weeks				
Pigment (Average particle size)	Concentration of NaCl solution	0.2 mol/L	0.6 mol/L	1.8 mol/L
Zecchi (80 μm)		-	-	-
No.11 (24 μm)		-	-	-
No.13 (12 μm)		Paratacamite	-	-
Byaku (8 μm)		-	-	Paratacamite
Expeliment period: 20 weeks				
Pigment (Average particle size)	Concentration of NaCl solution	0.2 mol/L	0.6 mol/L	1.8 mol/L
Zecchi (80 μm)		-	-	-
No.11 (24 μm)		-	-	-
No.13 (12 μm)		Clinoatacamite	-	Paratacamite
Byaku (8 μm)		Paratacamite	Paratacamite	Paratacamite

緑色化の深さ方向での特徴を確認するため、緑色化箇所から試料片を採取しクロスセクションを作製した。観察の結果、顔料層全体が緑色化したものがほとんどであったが、13番を塗布し、0.2 mol/L の浸漬溶液に 20 週間浸漬した模擬試料の緑色部から採取したもののみ、顔料層の表面が緑色で、下部は青色のままであった。この試料のクロスセクションの、深さ方向で IR スペクトルを比較すると、緑色部の方が緑色化生成物のクリノアタカマイイトに特有な 3300-3400 cm^{-1} 付近の水酸化物イオンの吸収が明確にみられ、且つ 1400 cm^{-1} 付

近のアズライトに由来する炭酸イオンの吸収は減少していた (Fig. 4-4)。

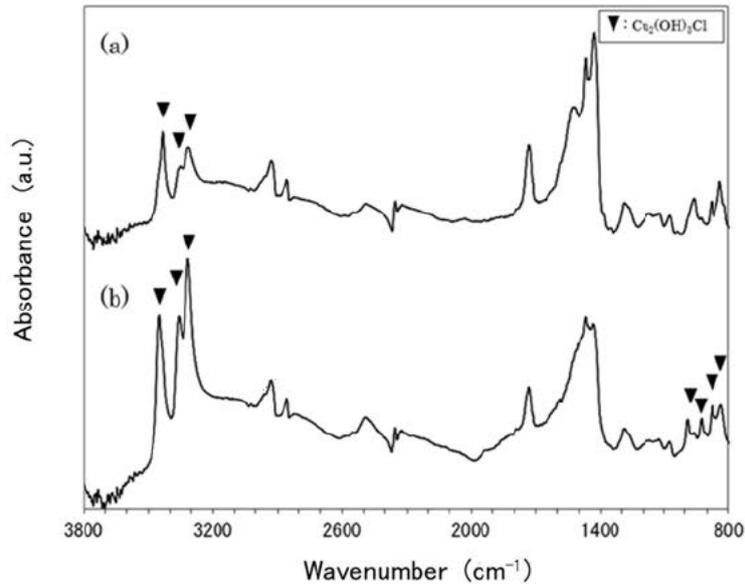


Fig. 4-4 アズライト 13 番を塗布し NaCl 水溶液 0.2 mol/L に 20 週間浸漬した模擬試料のクロスセクションにおける深さ方向の FT-IR スペクトル (K-K 変換後) : (a) 顔料層のうち青色残存部, (b) 顔料層のうち緑色変色部

模擬試料における深さ方向での塩素 [Cl] の分布を検討するため、クロスセクションの EDS によるマッピングを行った。Fig. 4-5 に、0.2 mol/L の浸漬溶液に 20 週間浸漬し、13 番、白番を塗布した各模擬試料から採取したクロスセクションの元素マップを示す。(a) は、部分的に緑色化が生じた模擬試料の青色残存部から採取した。(b) は表面のみ緑色化した試料、(c) は顔料層全体が緑色化した試料である。なお、銅 [Cu] の検出箇所は試料断面の顔料層の位置を示している。(a) では Cl の検出量が顔料層下方に高く、下層から Cl が供給されていることを示している。一方、上層のみ緑色化した試料の (b) では、下層よりも上層で Cl が多く検出された。顔料層全体が緑色化した (c) では層全体に一様に Cl が検出された。

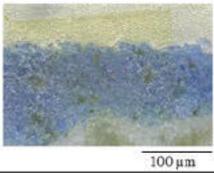
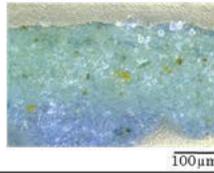
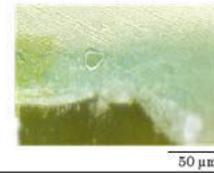
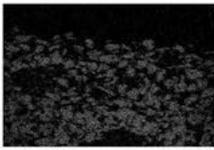
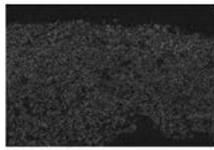
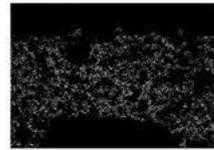
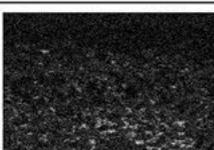
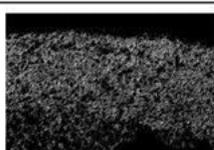
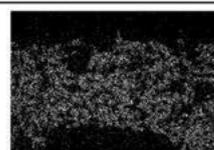
Samples	(a) Pigment layer : blue	(b) Pigment layer : green and blue	(c) Pigment layer : green
Photographs of sample			
X-ray images of Cu			
X-ray images of Cl			

Fig. 4-5 NaCl 水溶液 0.2 mol/L に 20 週間浸漬した模擬試料のクロスセクションの EDS マップ : (a)部分的に緑色化が生じた試料 (アズライト 13 番を塗布) の青色残存部, (b)顔料層の表面のみ緑色化した試料 (白番を塗布), (c)顔料層の全体が緑色化した試料 (白番を塗布)

4.2. 描画層表面における緑色化過程の考察

この仮説を図示したのが **Fig. 4-6** である。一方, 0.6 mol/L, 1.8 mol/L の条件では, 顔料浸漬実験の結果と同様に, 高濃度の方で緑色化が進行する傾向が認められること, 浸漬溶液自体が緑色化に十分な塩分濃度であることから, 顔料層の下方からも変化が起きていると考えられる。

ただし本実験では, 緑色化が確認された箇所を中心にサンプリングを行ったため, 下層のみ緑色化した試料が比較的見つかりにくい状況であったともいえる。上記の緑色化過程に

関する仮説を更に検証するために、今後、サンプル数の追加および、下層からの変化を確認できる方法を検討する必要がある。

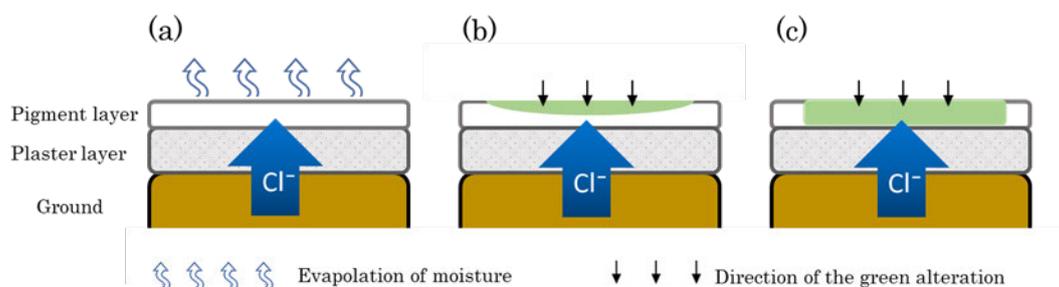


Fig. 4-6 浸漬溶液濃度が地下水程度の場合の緑色化過程の仮説：(a) 塩化物イオン〔 Cl^- 〕を含む溶液が壁体側から毛細管現象によって供給され、表面で水分が蒸発し局所的に Cl^- 濃度が高くなる。(b) その結果、最表面から緑色化がはじまる。(c) 最終的に顔料層全体が緑色になる。

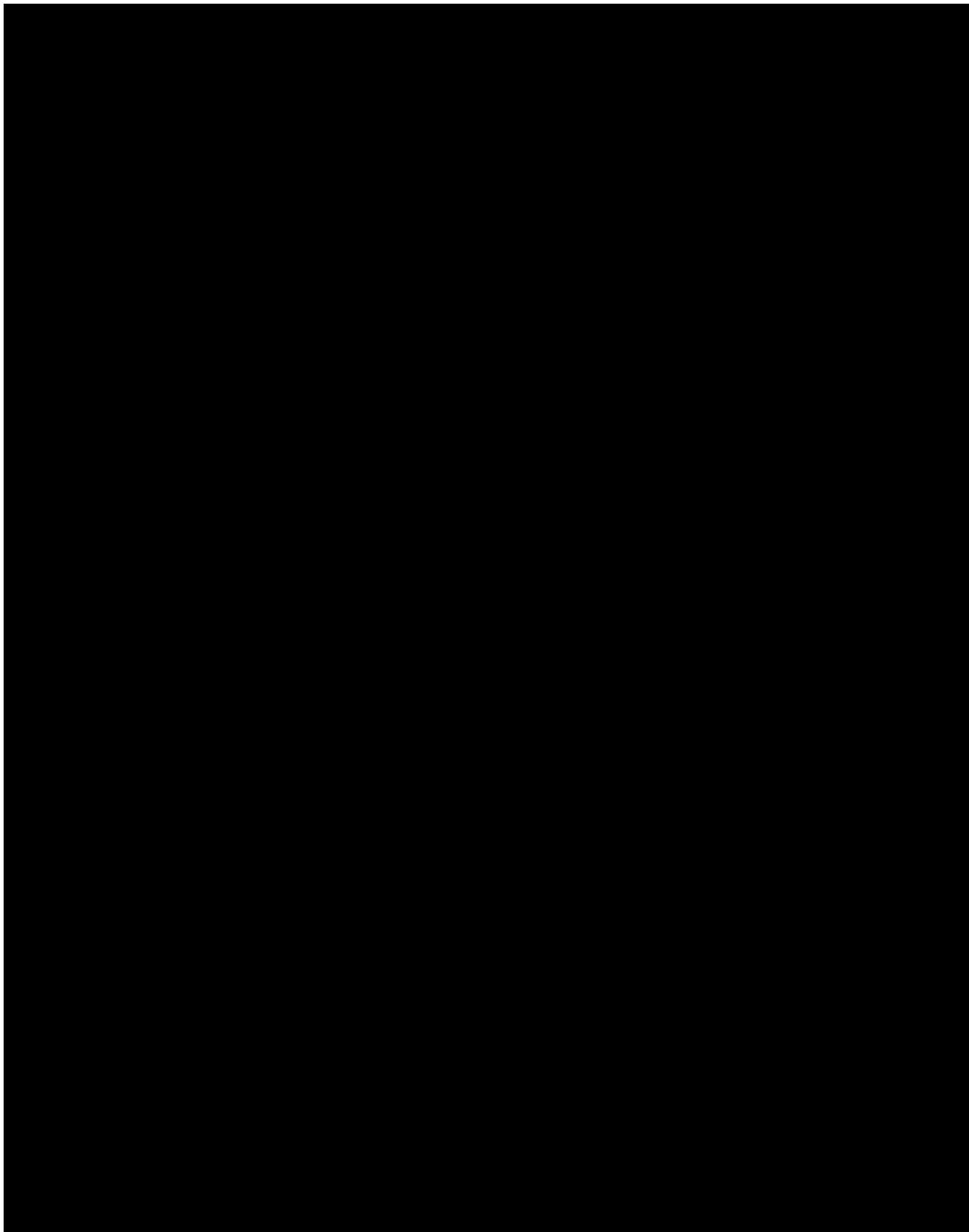
5. 結言

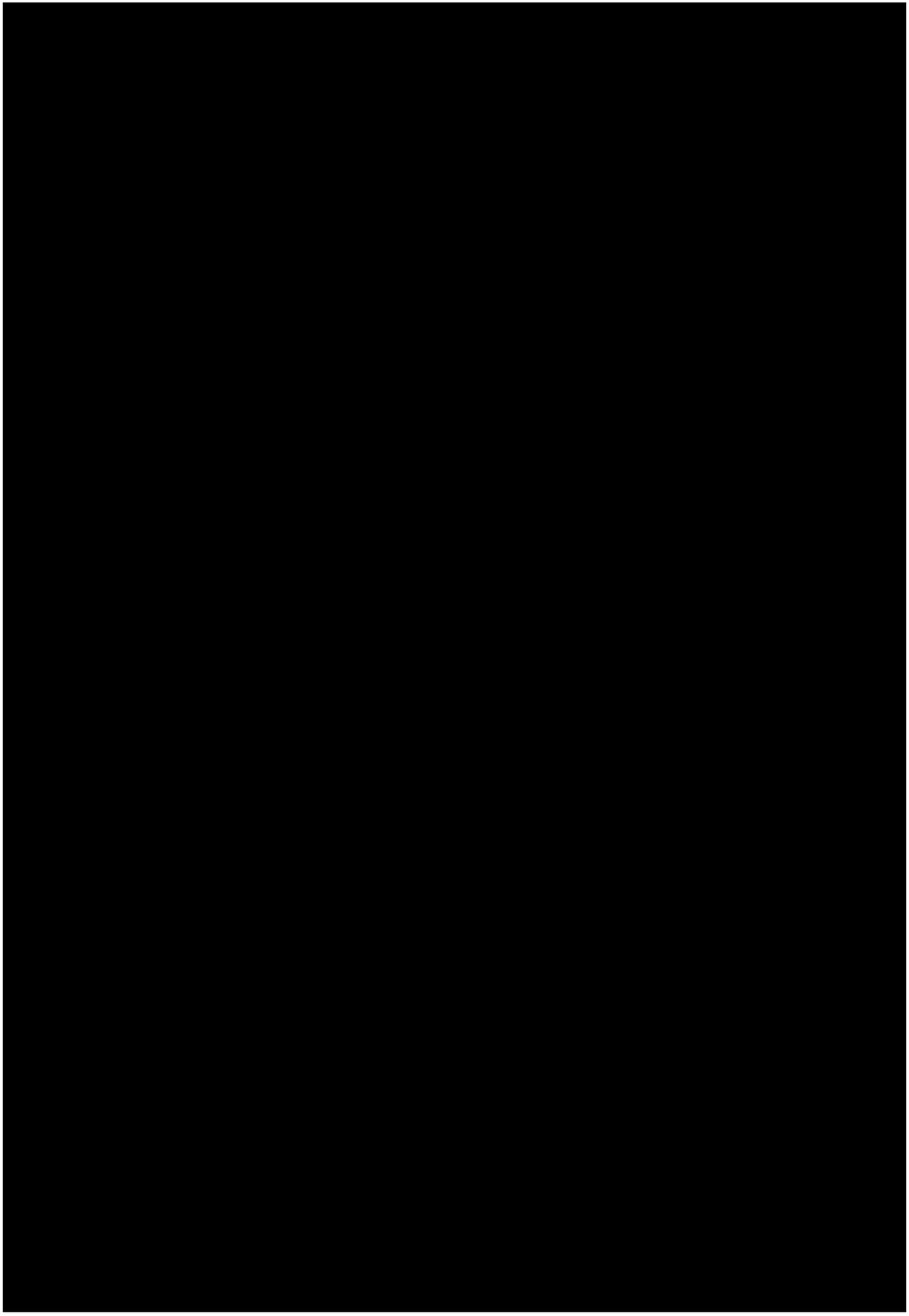
引用文献（第4章）

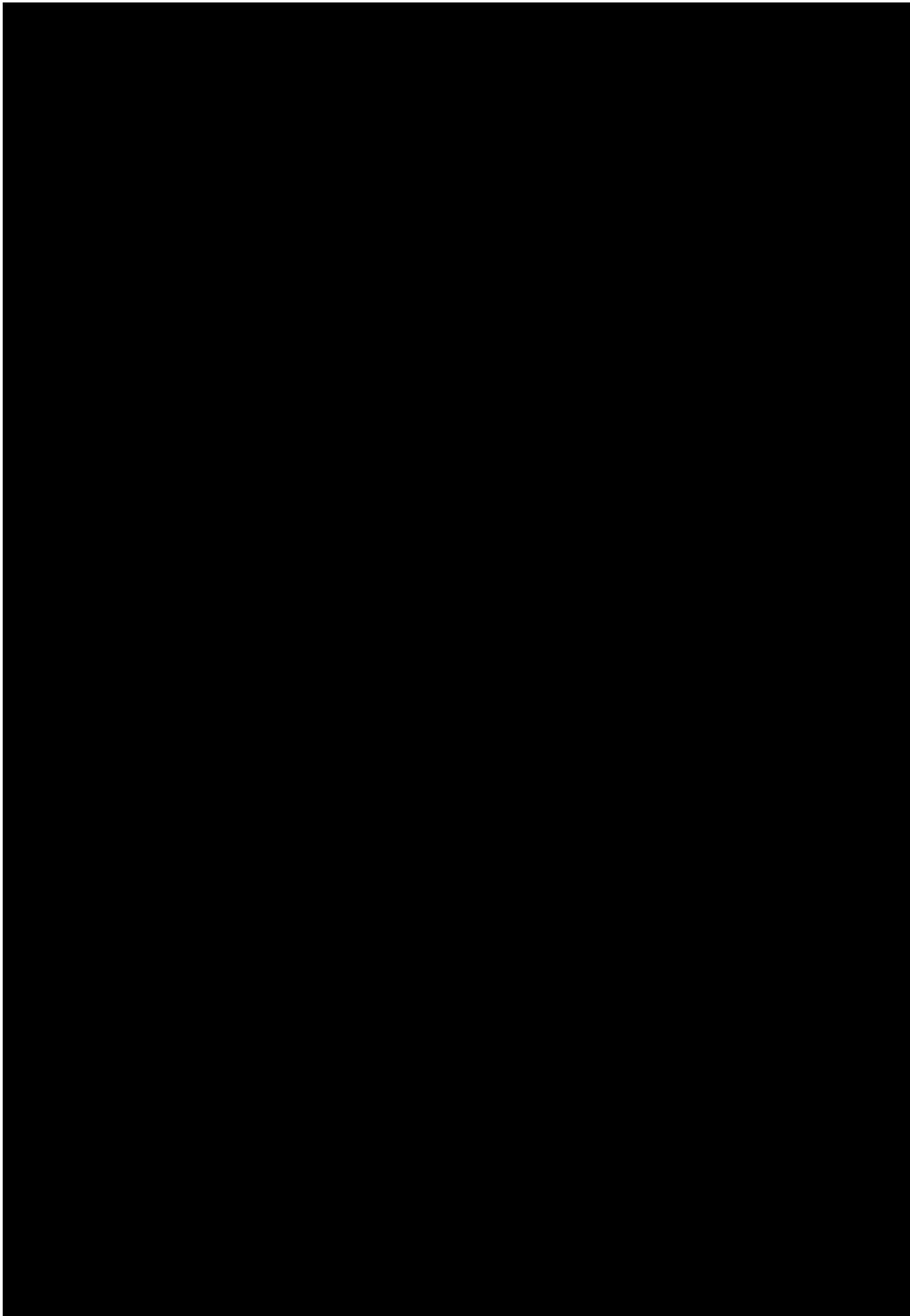
- ¹ Gettens, R. J.; Stout, G. L. A Monument of Byzantine wall painting –the Method of Construction. *Studies in Conservation*.1958, 3, p.107-119.
- ² Damiani, D; Gliozzo, E; Turbanti Memmi, I. The ‘Madonna and Child Enthroned with Saints’ of Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy): Raman microspectroscopy and SEM-EDS characterisation of the pigments. *Archaeol Anthropol Sci*. 2014, 6, p363-371.
- ³ Cavallo, Giovanni. Altaration of azurite into paratacamite at the St. Alessandro Church (Lasnigo, Italy). *Conservar Patrimonio*. 2009, 9, p.5-11.

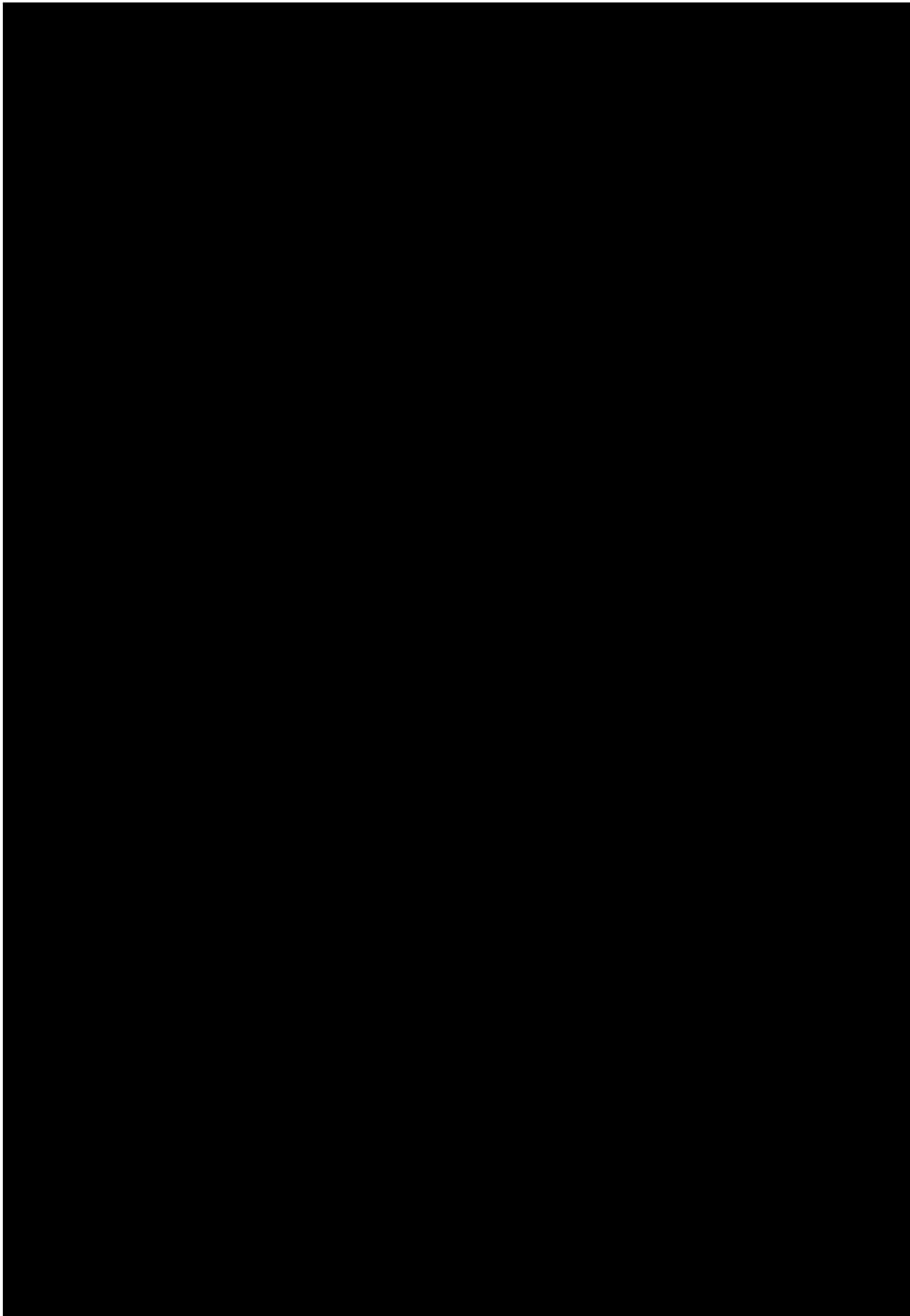
- ⁴ Dei, L; Ahle, A; Baglioni, P; Dini, D; Ferroni, E. Green degradation products of azurite in wall paintings: identification and conservation treatment. *Studies in Conservation*. 1998, 43, p.80-88.
- ⁵ Gettens, R. J.; Fitzhugh, E.W. “Azurite and Blue Verditer”. *Artists' pigment, a handbook of their history and characteristics*, vol.2. Roy, A. (ed). Oxford university press, New York, 1993. p. 27. (17-9)
- ⁶ Cardell, Carlina; Herrera, Agustin; Guerra, Isabel; Navas, Natalia; Simon, Luis Rodriguez; Elert, Kerstin. Pigment-size effect on the physico-chemical behavior of azurite-tempera dosimeter upon natural and accelerated photo aging. *Dyes and pigments*. 2017, 141, p.53–65.
- ⁷ Rivas, T; Pozo-Antonio, J.S; Barral, D; Martinez, J; Cardell, C. Statistical analysis of colour changes in tempera paints mock-ups exposed to urban and marine environment. *Measurement*. 2018, 118, p.298-310.
- ⁸ 朽津信明; 黒木紀子; 井口智子; 三石正一. 顔料鉱物の可視光反射スペクトルに関する基礎的研究. *保存科学*. 1999, 38, p.108-123.
- ⁹ 大迫美月; 塚田全彦; 新免歳靖. “塩類水溶液によるアズライトの劣化について” 文化財保存修復学会第40回大会研究発表要旨集. 高知, 2018, p.266-267.
- ¹⁰ 前田悠.“第一章 気/界面 第1節 気/界面の基礎 4 界面電位”. *界面ハンドブック*. 岩澤康裕; 梅澤喜夫; 澤田嗣郎; 辻居薫監修. 株式会社エヌ・ティー・エス, 2001, p.13-14.

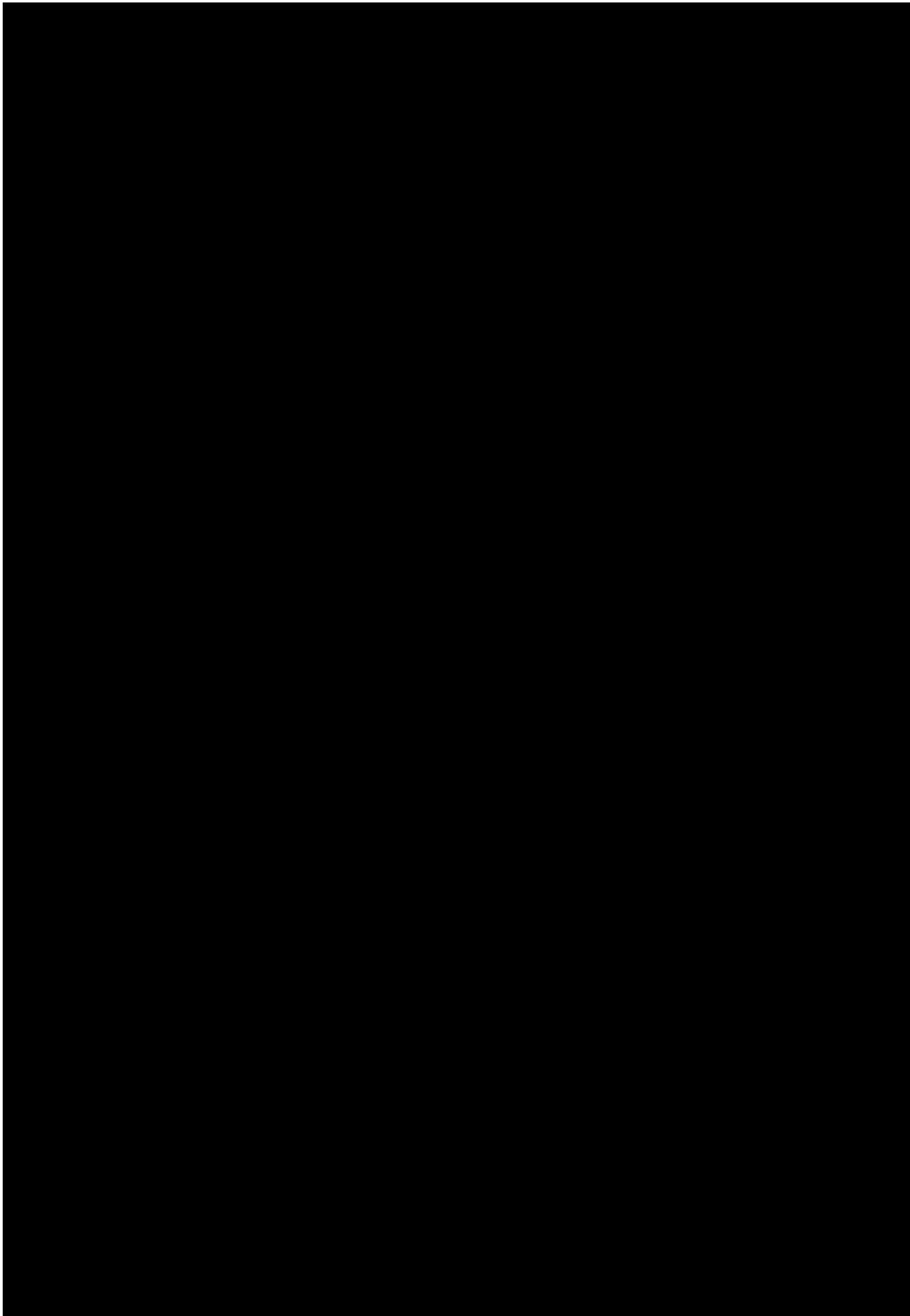
第5章 緑色化の促進要素の検討

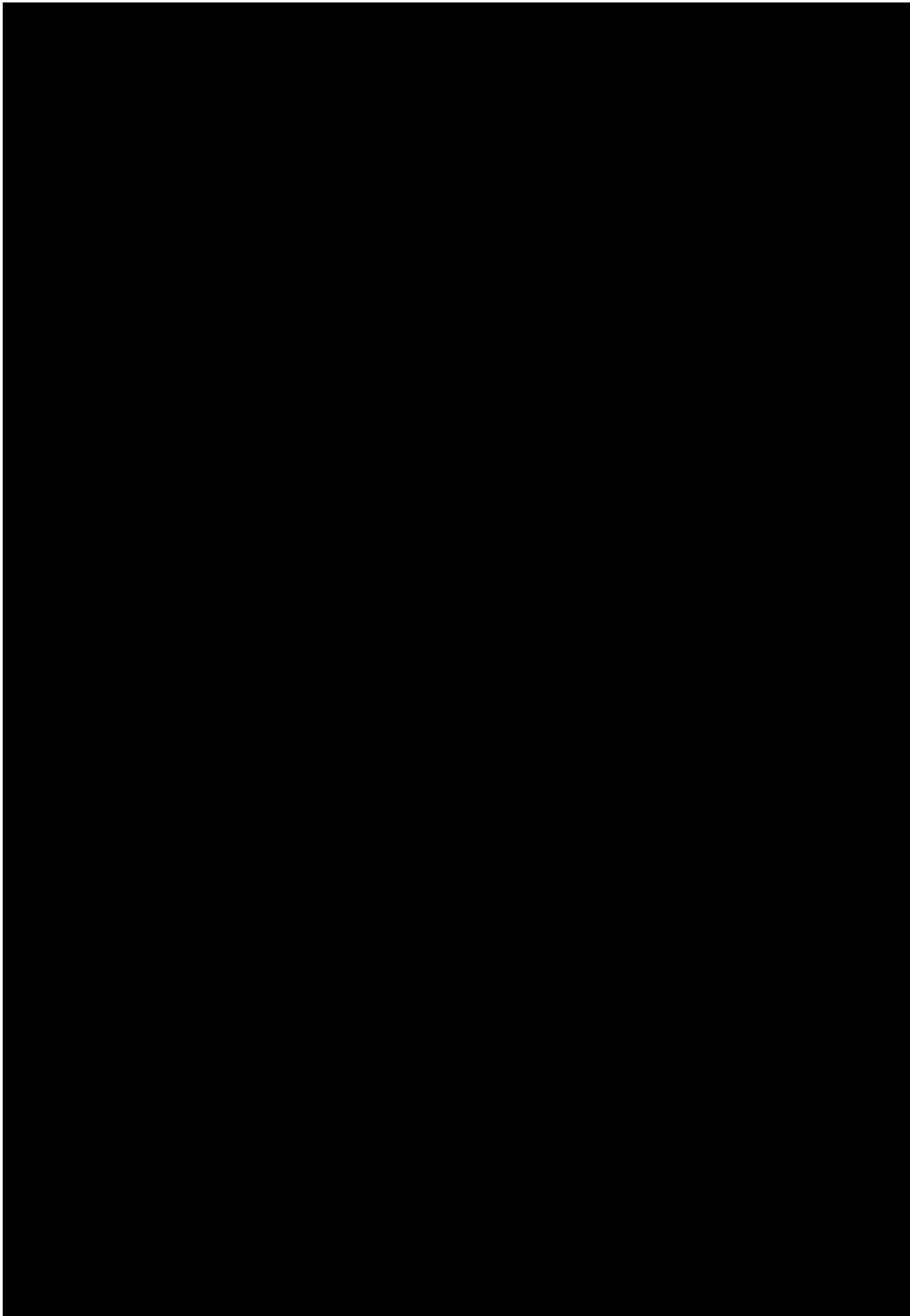


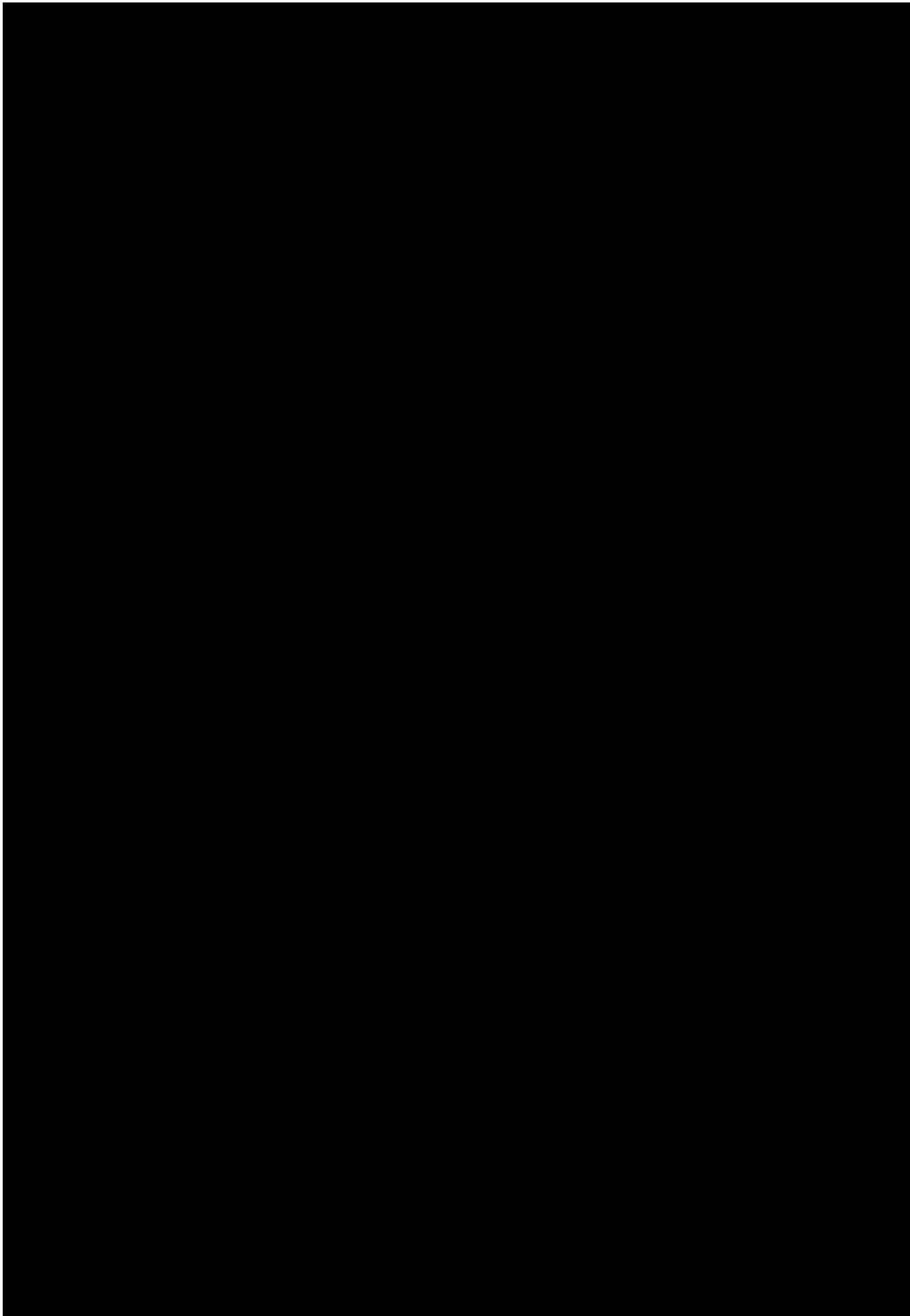


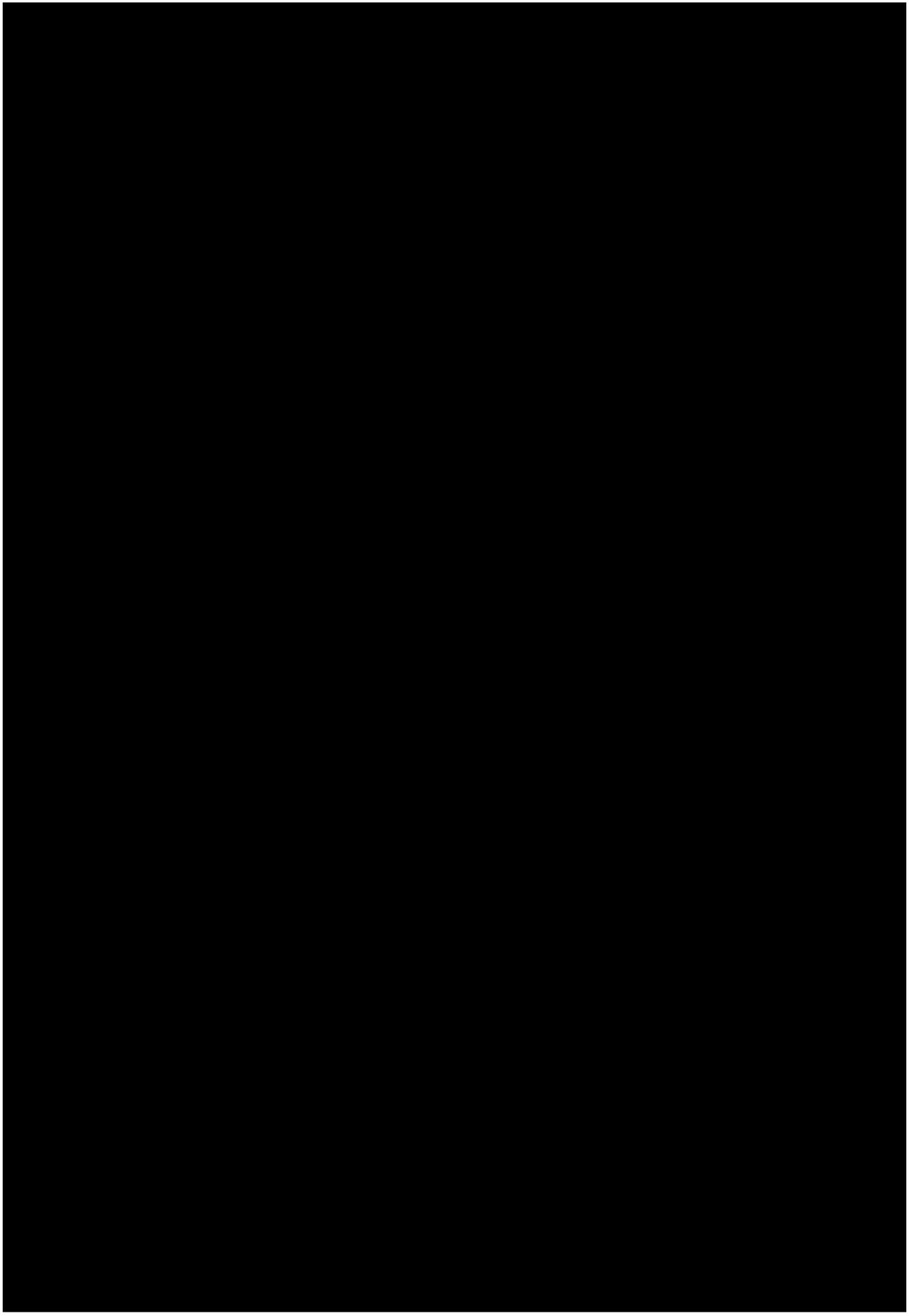


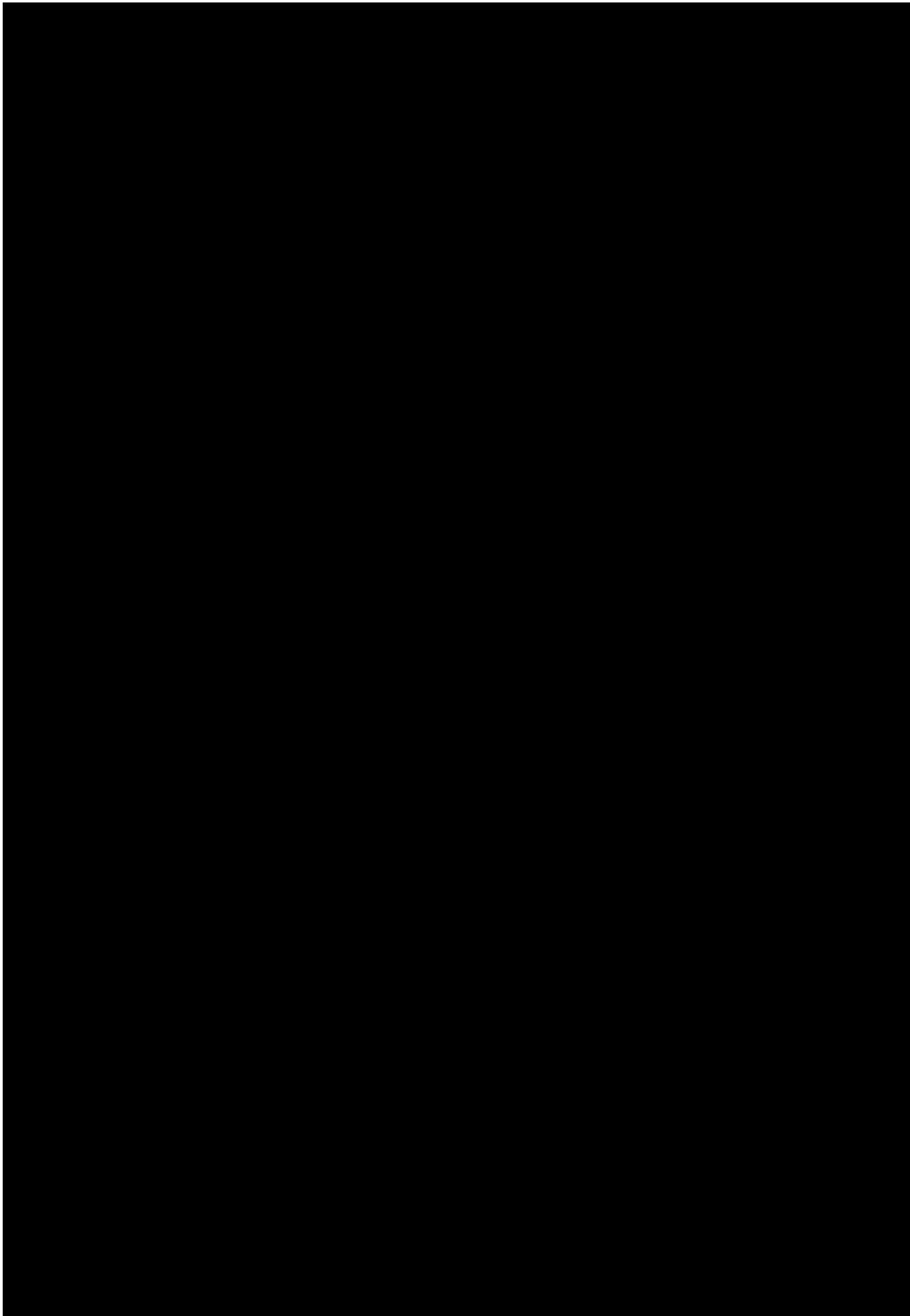


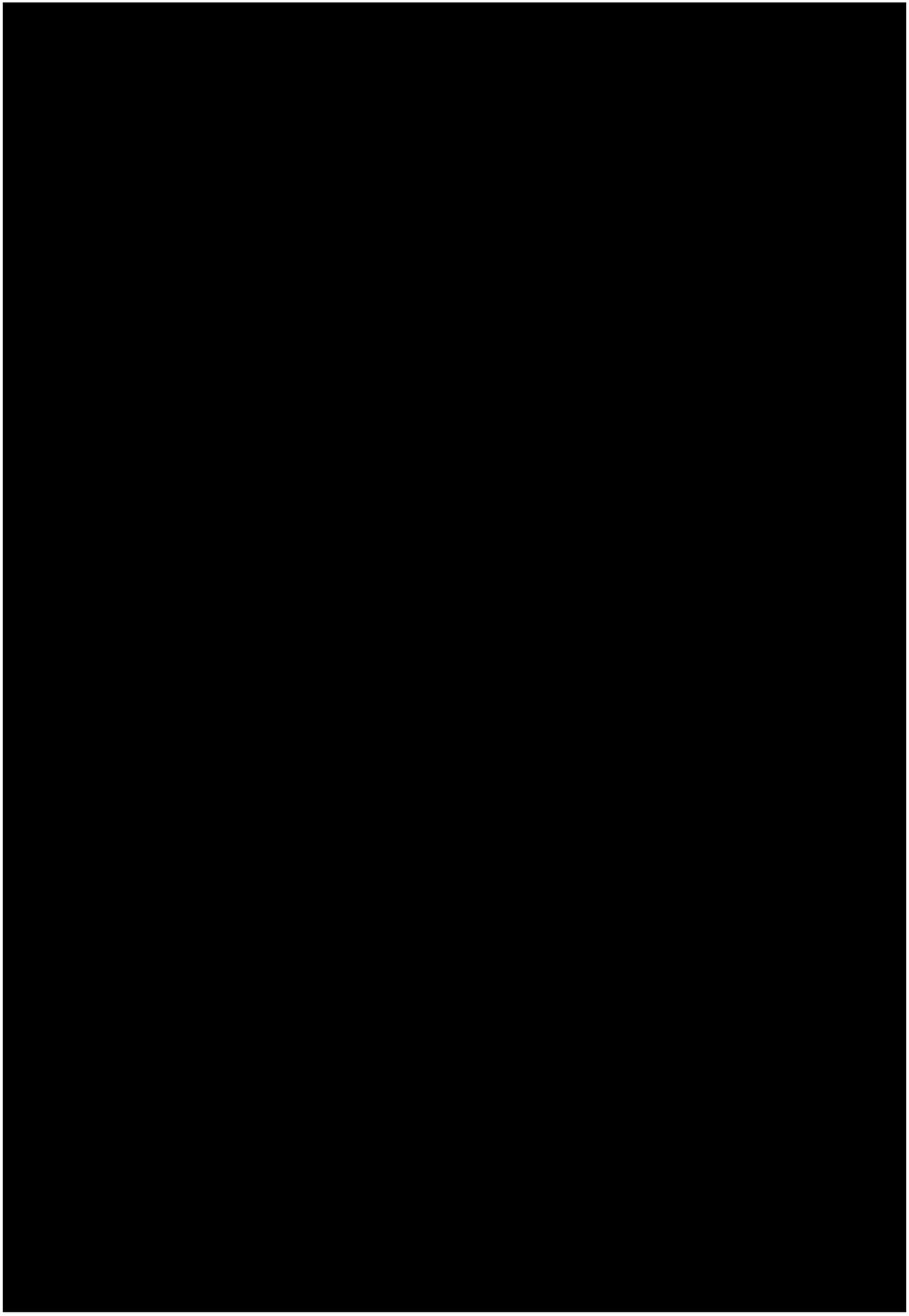


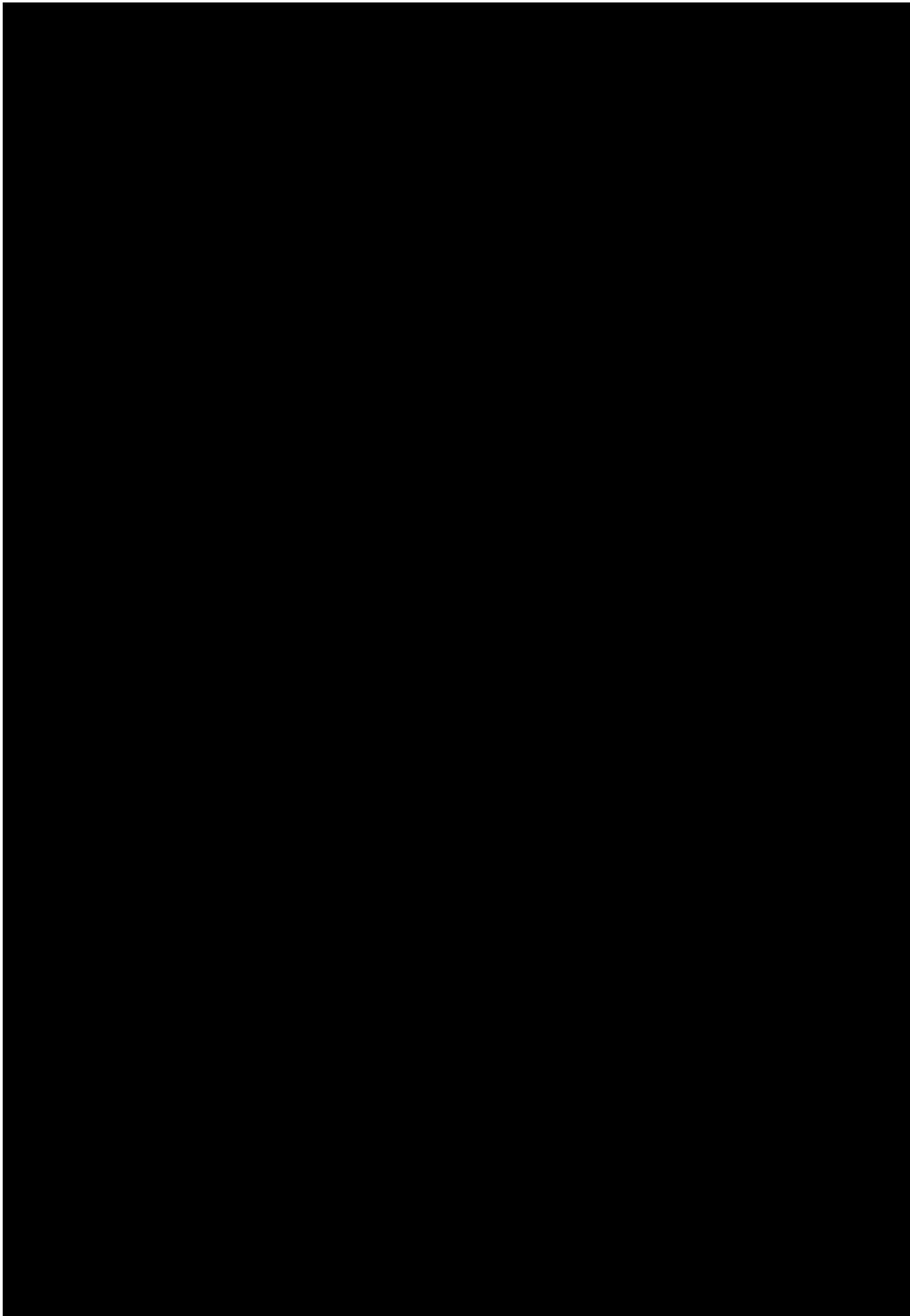


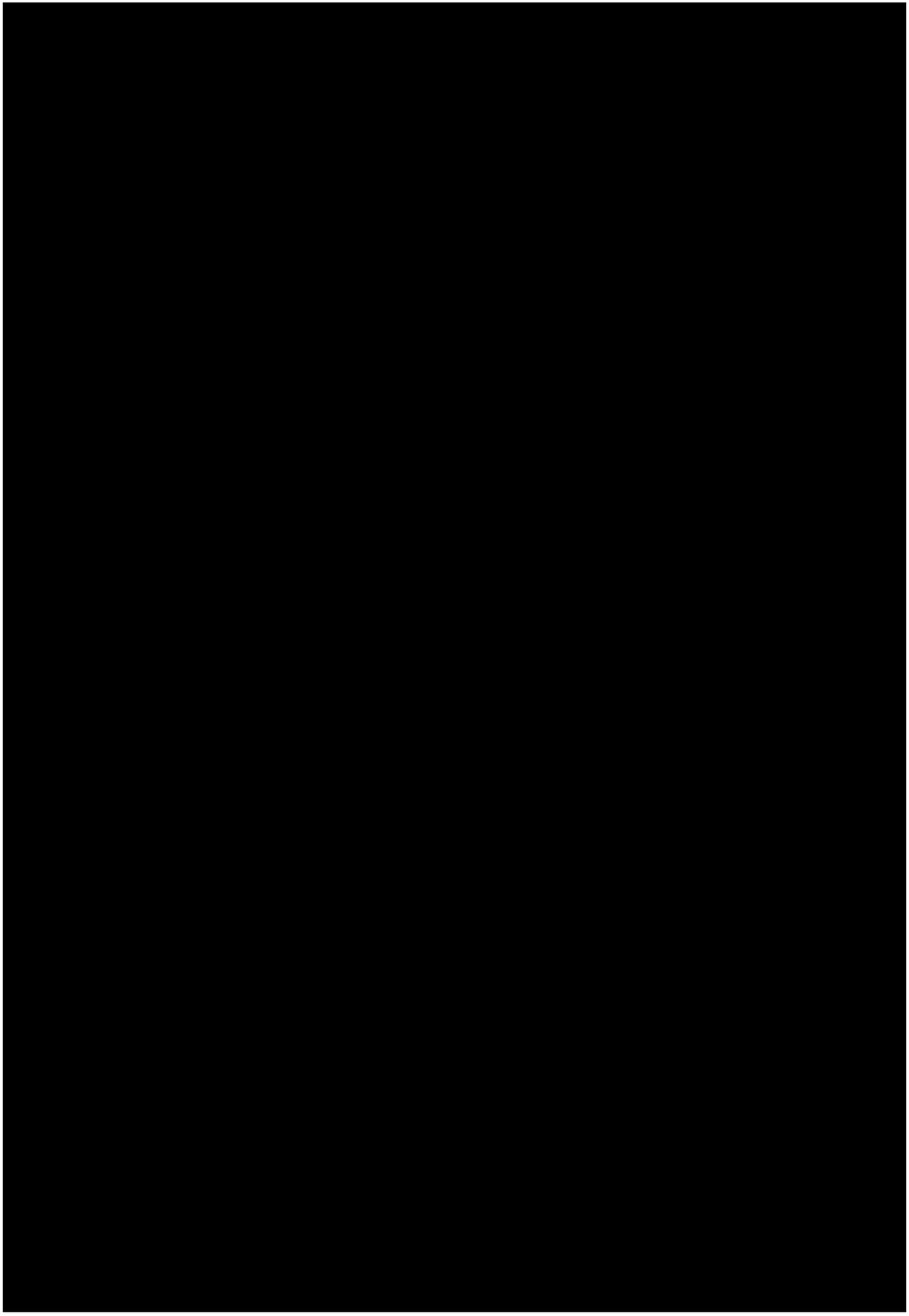


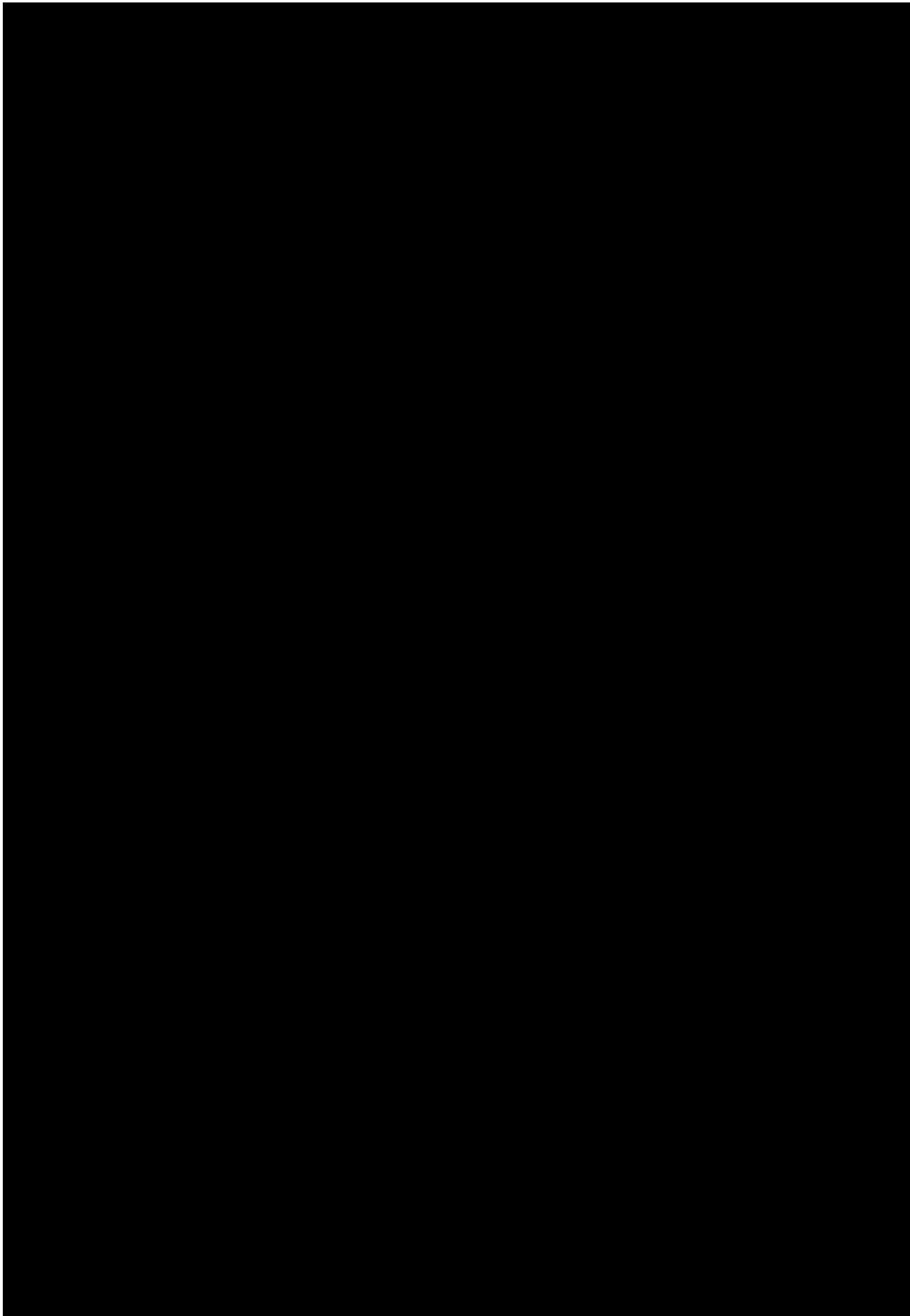


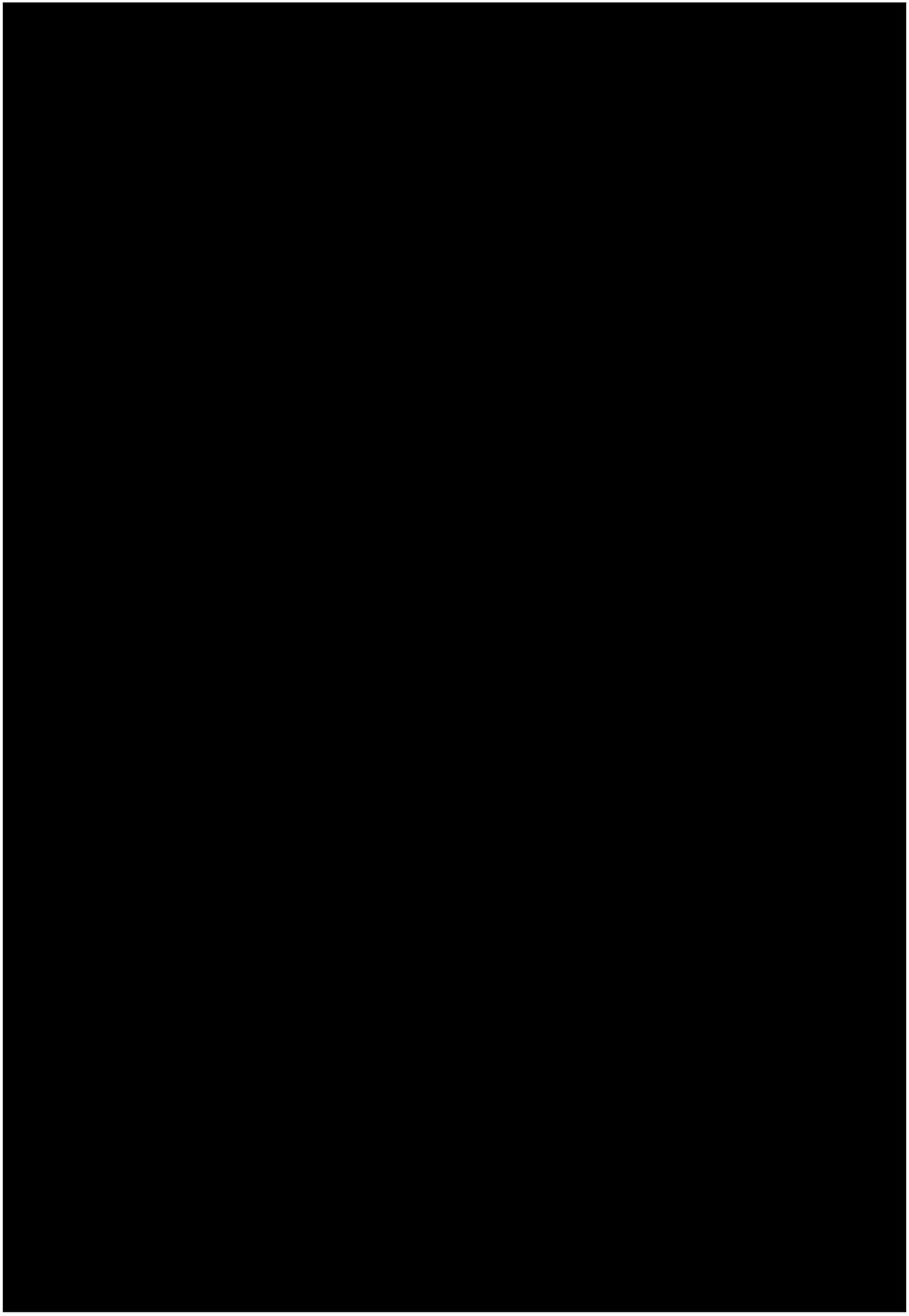


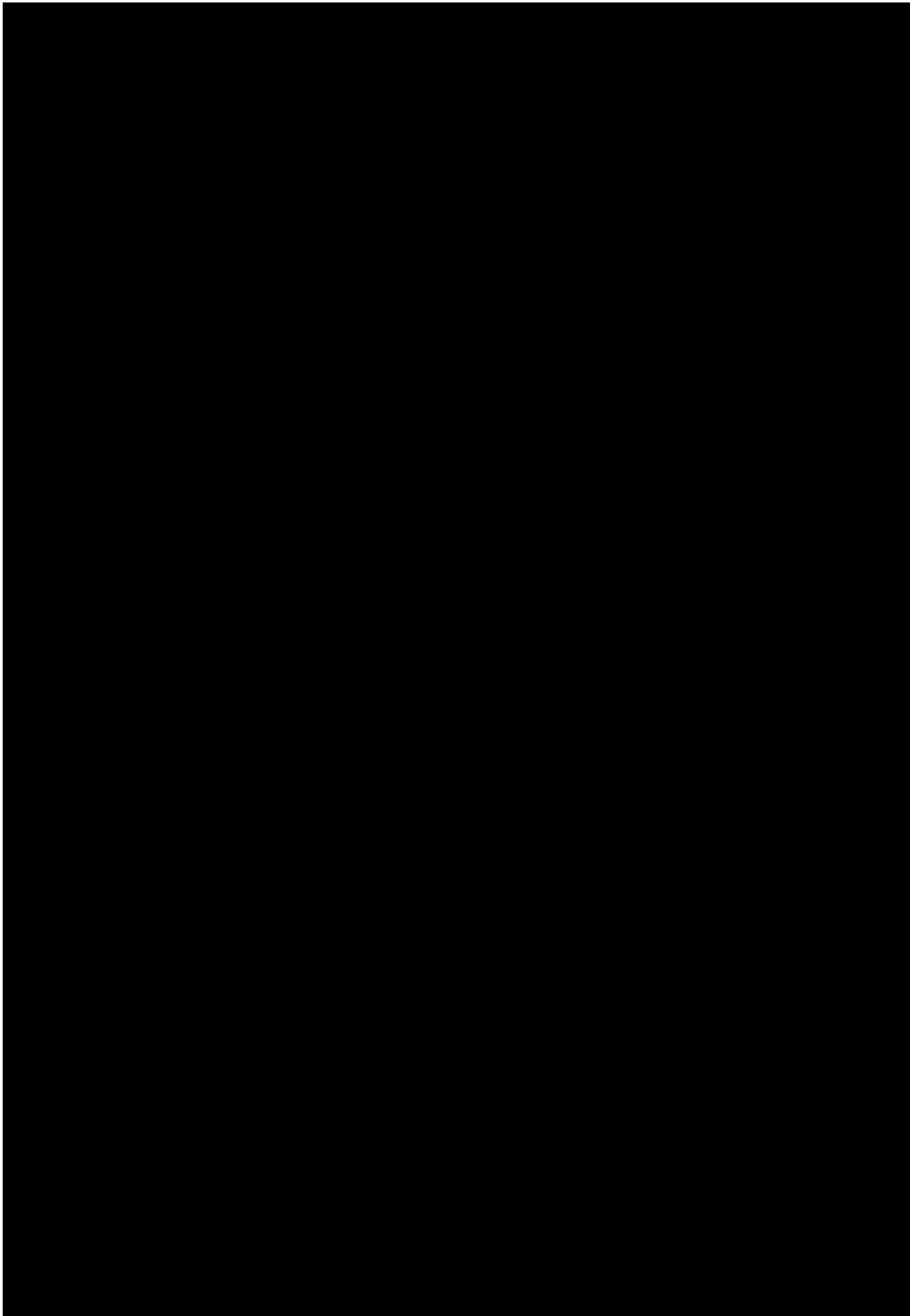


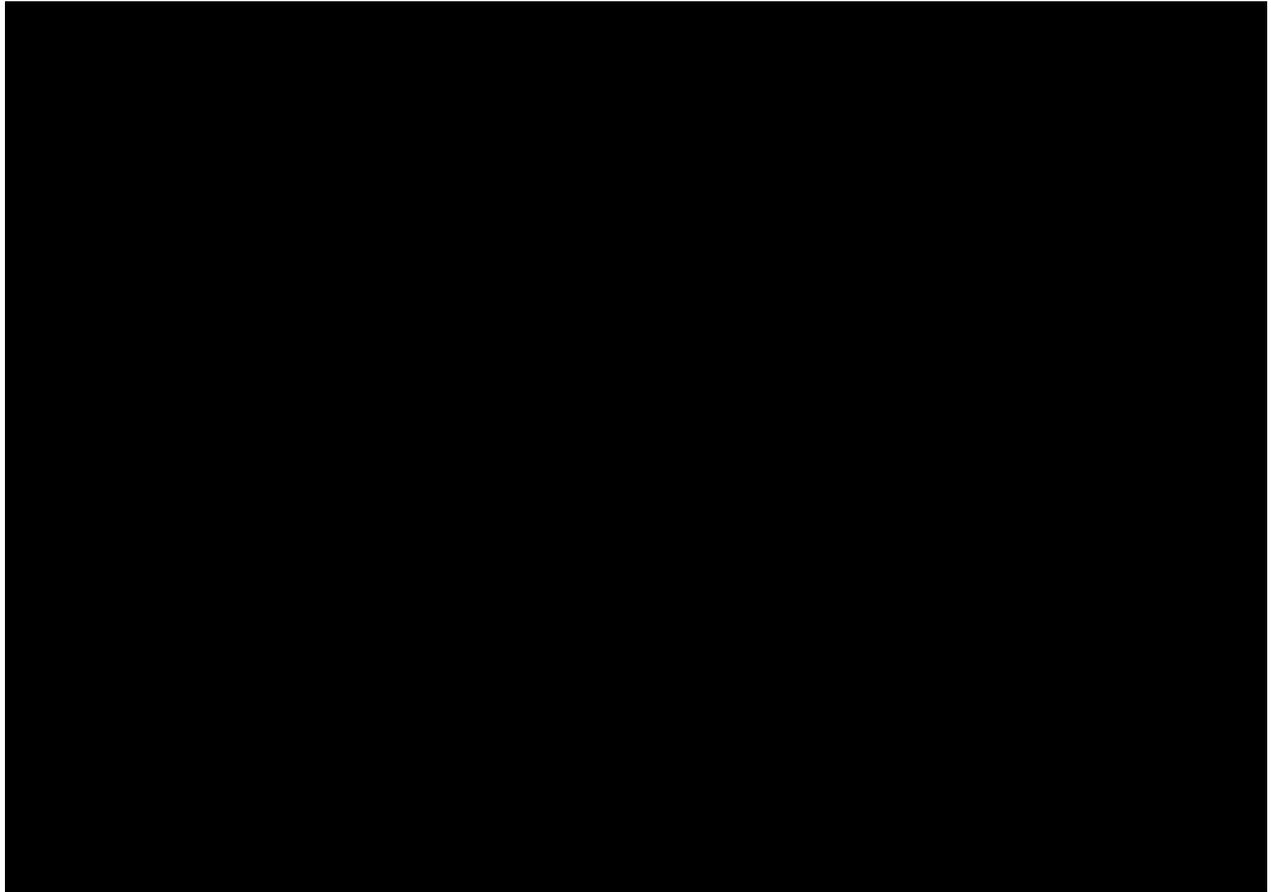










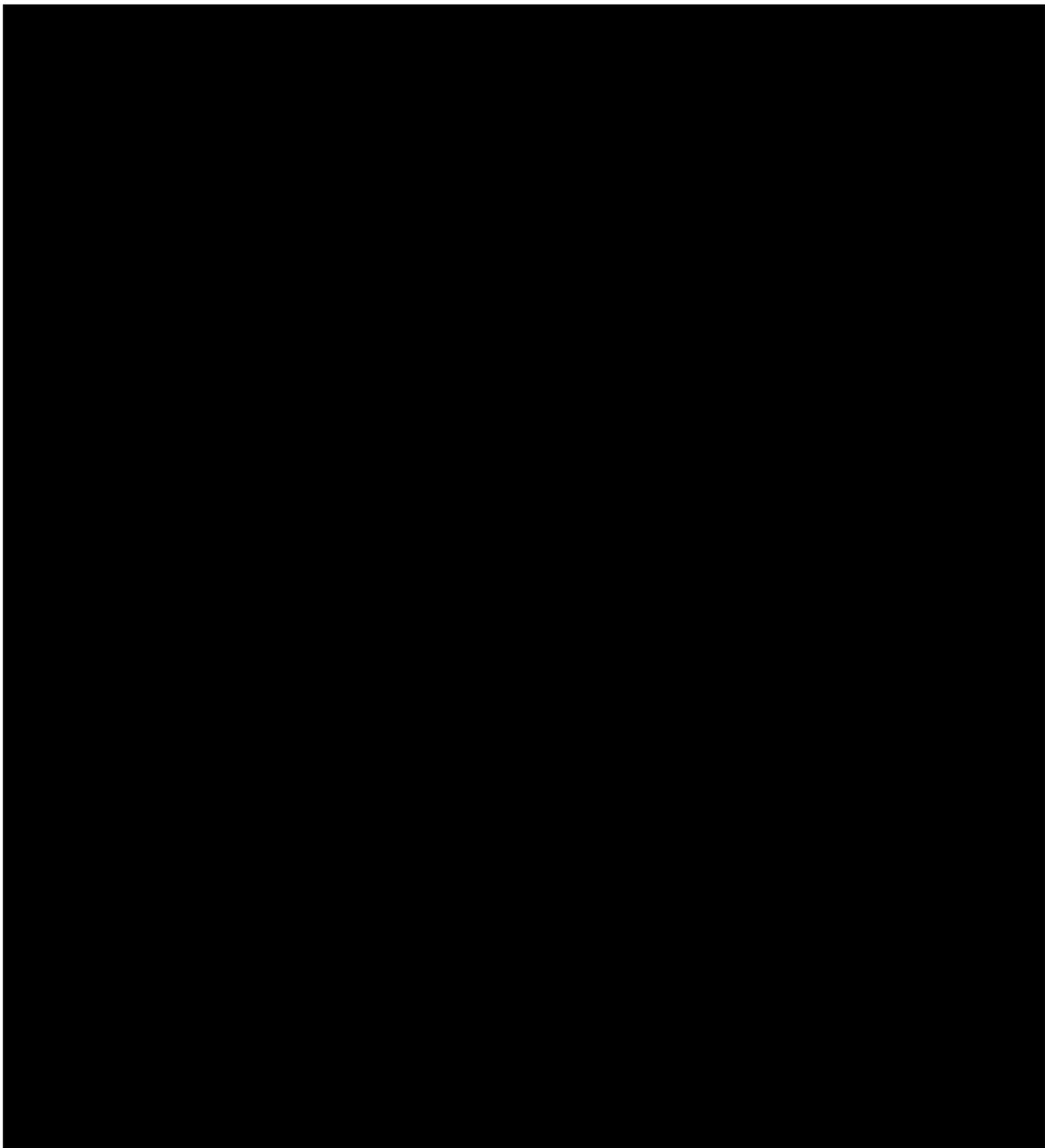


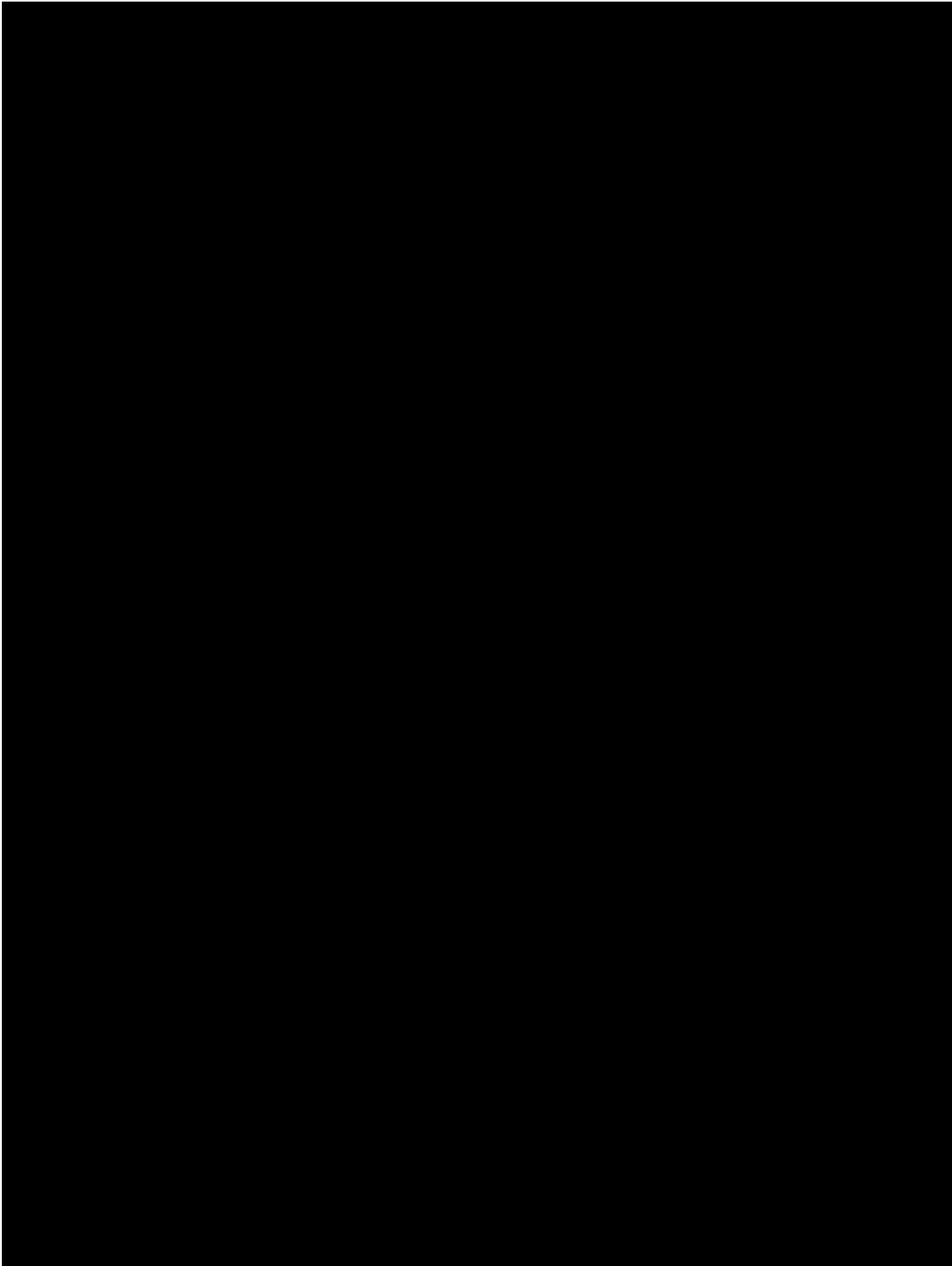
引用文献(第5章)

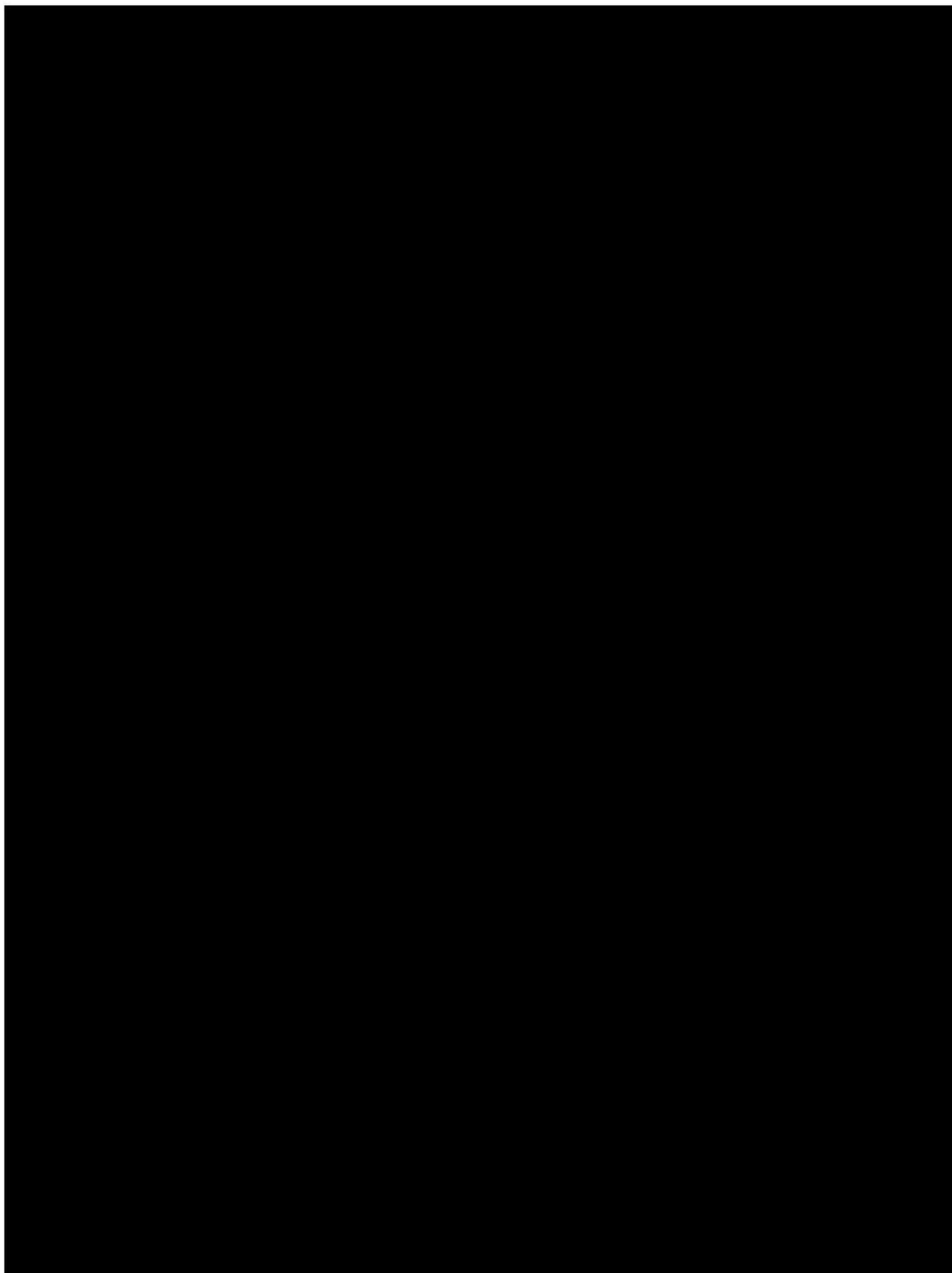
- ¹ Cavallo, Giovanni. Altaration of azurite into paratacamite at the St. Alessandro Church (Lasnigo, Italy). *Conservar Patrimonio*. 2009, 9, p.5-11.
- ² Kerber, Gabriele.; Koller, Manfred.; Mairinger, Franz. Studies of blue-green alterations into Austrian mediaeval wall paintings. ICOM-CC 3rd triennial meeting. 1972, Madrid.

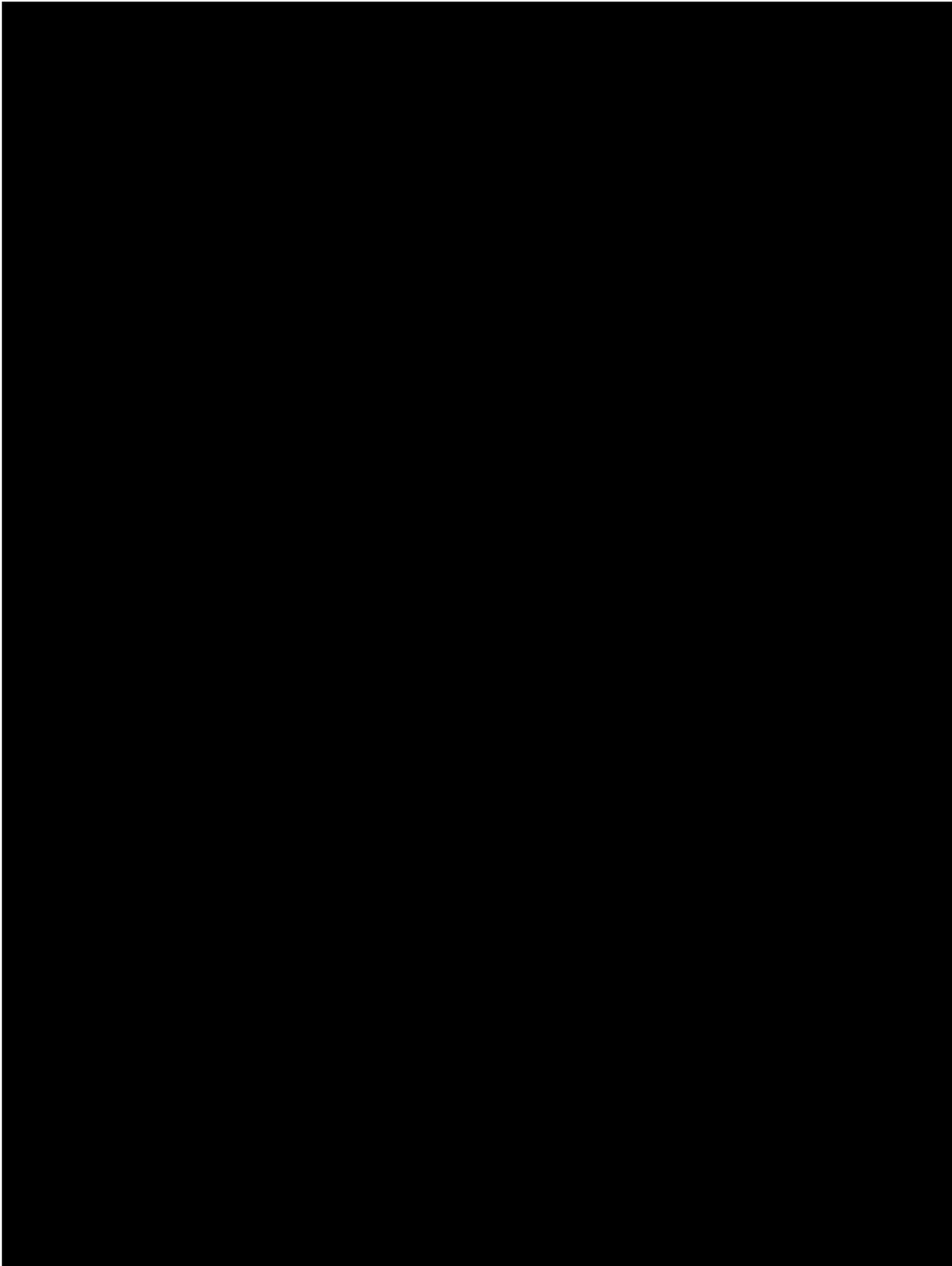
第6章 結論

1. 各章の総括

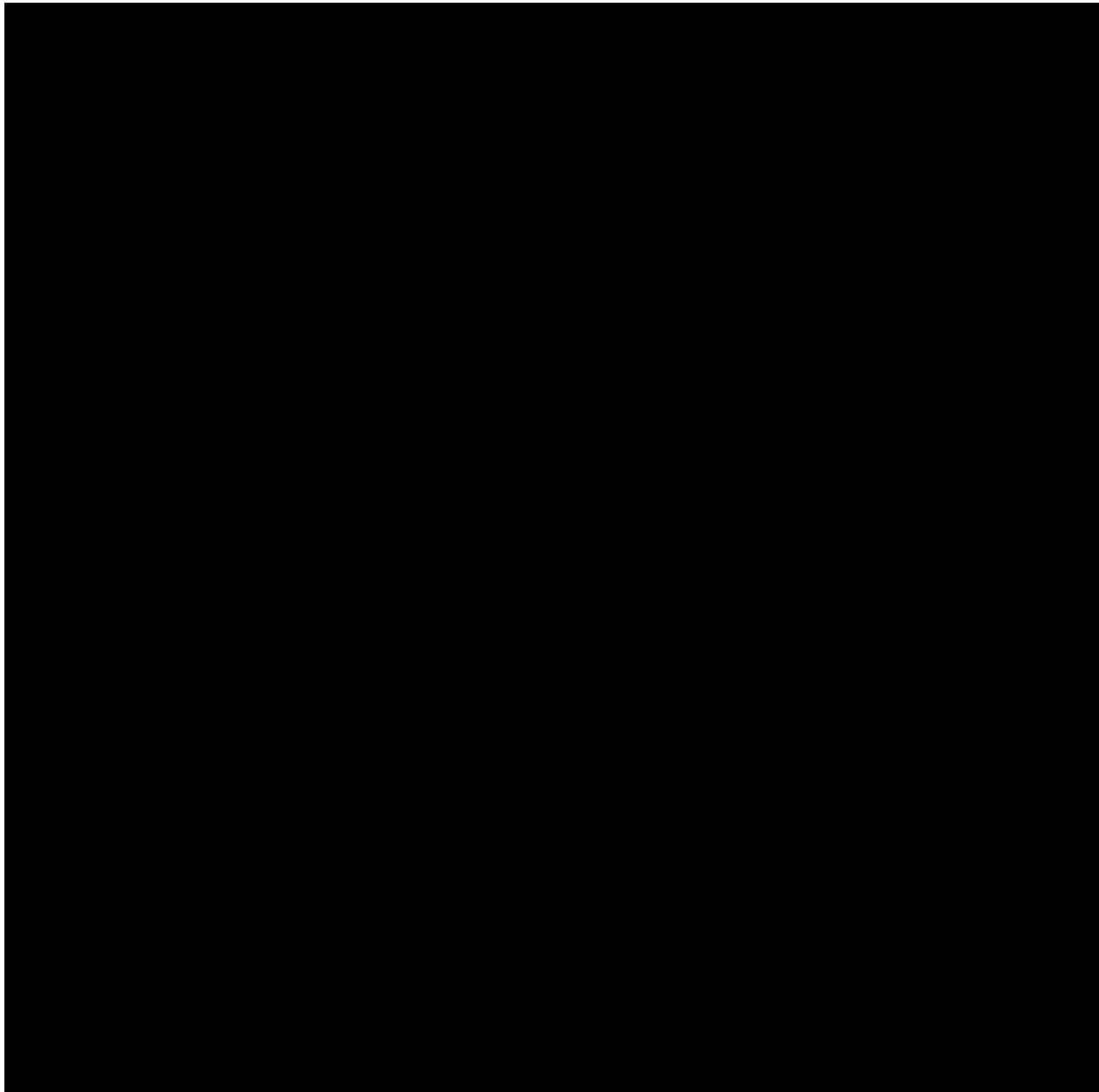








2.2. 緑色化の防止および緩和策



謝辞

本研究の遂行にあたり、多くの方々にご指導、ご協力賜りました。

本研究を行うにあたり、豊富な知識と経験のもと、多大なるご指導を賜りました東京藝術大学大学院 美術研究科 文化財保存学専攻 保存科学研究室 塚田全彦教授に心より御礼申し上げます。ここまで研究を継続し、博士論文を上梓することができたのは、ひとえに先生の温かいご指導とご厚情のおかげです。適切にご指導をいただけるとともに、学生の意志を尊重してくださる先生のもとで送る研究生生活は、大変恵まれ、充実したものでした。時には、思うように研究が進まず苦しい時期もありましたが、その度に激励していただいたこと、そして、修士課程を含めた 5 年もの間、未熟者の筆者を辛抱強くご指導いただいたことに深く感謝申し上げます。

本研究を行うにあたり、保存科学研究室の桐野文良教授には、豊富な知識と経験のもと、主に X 線分析装置に関する多くのご指導・ご鞭撻を賜りました。EBSD などの新たな手法に挑戦する機会を与えてくださり、これまでにない貴重な経験をさせていただきました。厚く御礼申し上げます。同じく保存科学研究室の貴田啓子准教授には、経験に基づく確かな知見から、主に銅含有顔料の分析に関する数々のご助言とご指導を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

東京文化財研究所 保存科学研究センター修復計画研究室長（東京藝術大学大学院 美術研究科 システム保存学専攻 保存環境学研究室教授 併任）の朽津信明教授には、副査を快諾いただき、貴重なご助言を賜りました。深く感謝申し上げます。

東京文化財研究所 文化遺産国際協力センター主任研究員（システム保存学専攻 修復材料科学研究室准教授 併任）前川佳文准教授には、筆者がこの研究テーマに着手した大学学部時代から、壁画の保存修復に関する見識や、現場の様子、そして模擬試料の作製方法など、多大なるご教示を賜りました。また、試料作製にあたり貴重な道具も快くお貸しくいただきました。心より御礼申し上げます。

本研究に着手する機会をいただきました、東京学芸大学 自然科学系 広域自然科学講座 文化財科学分野 新免歳靖講師に厚く御礼申し上げます。卒業研究で「アズライトの緑色化」に逢着したことは、筆者の保存科学分野に尽力する決意を確固たるものとなりました。学部卒業後も、機器の利用および研究のご指導を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。

顕微ラマン分光分析装置の利用を快諾いただくとともに、使用法をご教示いただきました東京学芸大学 自然科学系 基礎自然科学講座 分子化学分野 前田優教授に厚く御礼申し上げます。

東京藝術大学大学院 美術研究科 文化財保存学専攻 保存科学研究室 稲葉政満名誉教授には、同研究室の教授ご在職中に、ゼミでのディスカッションにて多くのご助言、ご指導を賜りました。ご退官後も、学会発表に対するご助言をいただくなど、丁寧にご教示いただきました。深く感謝申し上げます。

修士課程、博士課程の5年間、長きにわたり、日々の実験や研究上の疑問に関して親身にご指導いただきました保存科学研究室 講師・助手先生方に心より御礼申し上げます。様々なご専門をお持ちの皆様と議論できたこと、多くの知見をご教示いただいたことは、研究を行ううえで大きな力になりました。また、試料調整・実験用具の作製など技術面でもご指導いただきました。日々の研究生活で筆者を支えてくださったことに深く感謝申し上げます。

そして、日々励まし合い、切磋琢磨することで研究室生活を有意義なものにしてくださいました保存科学研究室の皆様にご心より感謝申し上げます。

本研究の一部は、令和元年度 公益信託吉田学記念文化財科学研究助成基金および、令和2年度 科学研究費・特別研究員奨励費（20J13291）の助成を受けて行いました。ご支援賜りましたこと、厚く御礼申し上げます。

令和4年3月
東京藝術大学大学院 美術研究科
文化財保存学専攻 保存科学研究室

大迫美月

研究業績一覧

- 犬塚将英・大迫美月・佐藤嘉則・稲田健一・谷口陽子・矢島國雄，2019年，「結露が古墳壁画に及ぼす影響に関する基礎実験」『保存科学』，58号，p.73-81，独立行政法人国立文化財機構東京文化財研究所

- 大迫美月・塚田全彦・新免歳靖，2021年，「壁画におけるアズライトの緑色化に関する研究—顔料浸漬実験による緑色化の傾向および塩基性塩化銅の生成状態について—」『文化財保存修復学会第43回大会研究発表集』，p.74-77，文化財保存修復学会第43回大会実行委員会，口頭発表

- 大迫美月・塚田全彦・新免歳靖，2021年，「NaCl結晶とアズライトの反応について—潮解の有無によるアズライトの緑色化の検討—」『文化財保存修復学会第43回大会研究発表集』，p.226-227，文化財保存修復学会第43回大会実行委員会，ポスター発表

- 大迫美月・塚田全彦・新免歳靖，2020年，「アズライトにおける塩基性塩化銅の生成—NaCl水溶液濃度の下限の検討—」『文化財保存修復学会第42回大会研究発表集』p.398-399，文化財保存修復学会第42回大会実行委員会，ポスター発表

- 大迫美月・塚田全彦・新免歳靖，2019年，「壁画におけるアズライトの緑色化に関する研究—浸漬実験による緑色化過程の考察—」『文化財保存修復学会第41回大会研究発表要旨集』，p.102-103，文化財保存修復学会第41回大会実行委員会，ポスター発表

- 大迫美月・塚田全彦・新免歳靖，2018年，「塩類水溶液によるアズライトの劣化について」『文化財保存修復学会第40回大会研究発表要旨集』，p.266-267，文化財保存修復学会第40回大会実行委員会，ポスター発表

- 大迫美月・新免歳靖・前川佳文・二宮修治，2017年，「アッシャーノ・サンティッポリート教会主祭壇壁画顔料に用いられたアズライトの劣化に関する研究」『文化財保存修復学会第39回大会研究発表要旨集』，p.318-319，文化財保存修復学会第39回大会実行委員会，ポスター発表